Postverlagsort Dresden

BAND 91 MAI 1940 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
1941
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin.

Mahl, H. (Berlin), Über das elektrostatische Elektronen-Übermikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie (mit 22 Abb.) 105

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie, Prag (Direktor: Prof. Dr. G. F. Hüttig).

Kappel, Heinz, und **Gustav F. Hüttig** (Prag), Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Kalziumkarbonat (Kinetik des Kalkbrennens) (mit 19 Abb.) 117

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Bonn (Dir.: Prof. Dr. U. Ebbecke).

Ebbecke, U. (Bonn), Die mechanischen und Materialeigenschaften des Fibrins (mit 2 Abb.) 134

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Vorst.: Prof. Dr. A. Küntzel).

Küntzel, A. (Darmstadt), Die Chemie der Mineralgerbung (mit 14 Abb.) 152

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der kgl. ung. Universität Budapest (Ungarn).

Buzágh, A. von, und **E. Erényi** (Budapest, Ungarn), Über die Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme von Sedimenten (mit 5 Abb.) 191

Ricci, J. E., und **T. W. Davis,** Eine empirische Beziehung zwischen Löslichkeit schwach löslicher Elektrolyte und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. (Kurzer Auszug von K. Hoffmann) (mit 1 Abb.) 196

Referate:

I. Grenzschichtforschung 198
II. Film- und Fadenforschung 198
III. Kolloidforschung 198
IV. Methoden, Apparate und Analyse 199
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 199
VI. Biochemie und Medizin 200
VII. Technische Kolloidforschung 202

Bücherbesprechungen:

Staudinger, H., Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Dritte, neubearbeitete Auflage unter Mitarbeit von W. Kern 205
Kruyt, H. R., Inleiding tot de physische Chemie. De Kolloidchemie in het bizonder voor Biologen en Medici. 7. Aufl. . . . 206
Verhandlungen der zweiten Konferenz der internationalen Gesellschaft für biologische Rhythmusforschung 206
Bode, H., und H. Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner. Dritte Auflage. Mit einem Geleitwort von O. Diels . . 206

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Periodica Chimica. Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit den entsprechenden genormten Titelabkürzungen sowie Angaben über den Besitz in Bibliotheken Großdeutschlands. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von Dr. M. Pflücke 206

Fortschritte der Photographie, Bd. II. Herausgegeben unter Mitwirkung zahlreicher Bearbeiter von E. Stenger und H. Staude. (Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, VI. Bd.) Begründet von M. Le Blanc-Leipzig, herausgegeben von E. Stenger u. H. Staude 206

Broese van Groenau, H., Die Teeröltränkung von Buchenholz und die Faktoren, welche darauf Einfluß haben 207

Patent-Teil

Waeser, B. (Strausberg bei Berlin), Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, III. 207

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Buzágh, A. v., und E. Erényi, Über den Einfluß der starken Elektrolyte auf die Viskosität der Quarzsuspensionen.

Benedicks, C., Die Kapillarität der Korngrenzen der Metalle, ihr Einfluß auf das Kornwachstum und ihre Bedeutung für den Stahl.

Wachholtz, F., und A. Franceson, Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern.

Spacu, G., und I. G. Murgulescu, Über die komplexen Kupfer(I)thiosulfate.

Lamm, O., Messung der Dialyse von Seife in wässeriger Lösung.

Bungenberg de Jong, H. G., L. Teunissen-van Zijp und P. H. Teunissen, Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte. III. Mitteilung.

Ecker, H., Das Absorptionsspektrum von reversiblen Polymerisaten aus Chinolinfarbstoffen.

Eigenberger, E., u. A. Eigenberger-Bittner, Zur Kenntnis der Aluminiumstearate.

Dunken, H., H. Klaproth und K. L. Wolf, Über Oberflächenarbeit und Verdampfungswärme. Ein Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten.

Hüttig, F., und E. Herrmann, Zur Kenntnis der Vorgänge, welche in einem Kaolin bei allmählich ansteigender Erhitzung in Gegenwart von Luft und anderen Fremdgasen stattfinden. (Über Reaktionen fester Stoffe; 122. Mitteilung.)

Thiel, A., Über die Vorstellungen vom Zustandekommen des osmotischen Druckes.

Angelescu, E., Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide, I.

Samec, M., Kolloidchemische und physikalisch-chemische Eigenschaften der Stärkelösungen als Wegweiser organischer Strukturforschung.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Küntzel, A., u. Doehner, Der Lösungszustand und das Quellungsverhalten des Kaseins in der Milch.

Samec, M., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. III.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

91. Band Mai 1940 Heft 2

Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin.

Über das elektrostatische Elektronen-Übermikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie.

Von H. Mahl (Berlin). (Eingegangen am 14. April 1940)

Das Elektronen-Übermikroskop gewinnt wegen seines gegenüber dem Lichtmikroskop wesentlich höheren Auflösungsvermögens für die verschiedensten wissenschaftlichen Gebiete, insbesondere für die Kolloidchemie, steigende Bedeutung. Ich komme darum gern der Anregung von Herrn Prof. Wo. Ostwald nach und berichte in vorliegender Zeitschrift über das besonders einfache, im AEG-Forschungs-Institut entwickelte elektrostatische Elektronen-Übermikroskop[1]).

Wenn auch bereits häufiger über den Aufbau und die Wirkungsweise von Elektronenmikroskopen berichtet worden ist, so beziehen sich diese Berichte doch meist auf Mikroskope mit magnetischen Linsen[2]). Es scheint darum zweckmäßig zu sein, außer der Beschreibung des elektrostatischen Geräts auch noch auf seine physikalischen Grundlagen[3]) selbst kurz einzugehen.

1. Grundsätzliches zum elektrostatischen Elektronenmikroskop.

Während das Lichtmikroskop zur Strahlenbrechung rotationssymmetrische Glaslinsen benutzt, verwendet das Elektronenmikroskop hierzu geeignet geformte, elektrostatische oder magnetische Felder. Solche Elektronenlinsen vereinigen Elektronen, die unter verschiedenen Richtungen von einem Punkt ausgehen, wieder in einem Punkt, wie es mit Lichtstrahlen in den Glaslinsen geschieht. Je nach der Verwendung von magnetischen oder elektrostatischen Feldern zur Strahlenbrechung spricht man von magnetischen oder elektrostatischen Elektronenmikroskopen.

Wenn es für den Nichtphysiker, der nur das erzielte Ergebnis sieht, auch unwesentlich erscheint, ob ein Elektronenmikroskop mit elektrostatischen oder magnetischen Linsen arbeitet, so ergeben sich doch in der Ausführung der Mikroskopanlage und auch im praktischen Betrieb wesentliche Unterschiede. So arbeitet das elektrostatische Übermikroskop praktisch leistungslos, da es den Stromverbrauch der magnetischen Linsen vermeidet. Es ist außerdem weitgehend unempfindlich gegenüber den Schwankungen der Hochspannung, die zur Elektronenbeschleunigung und zum Aufbau des Feldes der Linsen notwendig ist. Die umfangreichen Glättungs- und Regeleinrichtungen für die Hochspannung, wie sie beim magnetischen Übermikroskop notwendig sind, fallen daher fort, so daß die Anlage eines elektrostatischen Mikroskopes damit relativ einfach wird.

a) Die elektrostatische Linse. Die Erzeugung eines elektrostatischen Linsenfeldes gelingt auf mannigfache Art durch Kombination zweier oder mehrerer Kreislochblenden, an die bestimmte elektrische Potentiale gelegt werden. Im elektrostatischen Übermikroskop findet eine sogenannte elektrostatische „Einzellinse" Verwendung. Ein Beispiel einer solchen Linse ist in der Fig. 1 schematisch nach einer der ersten Arbeiten aus unserem Institut dargestellt[4]). Sie besteht aus drei Kreislochblenden, von denen die beiden äußeren A_1 und A_2 metallisch ver-

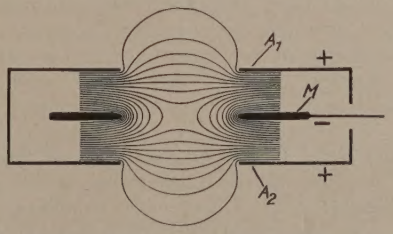


Fig. 1. Potentialfeld einer elektrostatischen „Einzellinse" (schematisch).
A_1 und A_2 = Außenelektroden; M = Mittelelektrode.

[1]) H. Mahl, Naturwiss. **27**, 417 (1939) und Z. techn. Physik **20**, 316 (1939).

[2]) E. Ruska, Z. Physik **87**, 580 (1934); L. Marton, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. **20**, 439 (1934); F. Krause, Naturwiss. **25**, 817 (1937); L. C. Martin und R. V. Whelpton und D. H. Parnum, J. sci. Instruments **14**, 14 (1937); B. v. Borries und E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **17**, 99 (1938); A. Prebus und J. Hillier, Canad. J. Res., Ser. A **17**, 49 (1939); M. v. Ardenne, Z. Physik **115**, 339 (1940) u. a.

[3]) Vgl. hierzu auch E. Brüche und O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik (Berlin 1934); oder auch den zusammenfassenden Bericht über die Grundzüge der Elektronenoptik von K. Hoffmann, Kolloid-Z. **89**, 59 (1939).

[4]) H. Johannson und O. Scherzer, Z. Physik **80**, 183 (1933).

bunden sind und auf Anodenpotential liegen. Die Mittelblende M ist dazu negativ aufgeladen. Die übrigen eingezeichneten Linien stellen Flächen gleichen Potentials des elektrostatischen Feldes dar, das sich zwischen den Blenden ausbildet. Sie entsprechen den brechenden Flächen der Lichtoptik. Eine solche Elektronenlinse ist also keine Linse mit konstantem Brechungsexponenten; ihr Brechungsexponent ist vielmehr auf der Achse von Ort zu Ort verschieden, ähnlich wie es auch bei der menschlichen Augenlinse der Fall ist.

Die Wirkungsweise eines elektrostatischen Linsenfeldes auf die Elektronen kann man sich durch ein mechanisches Modell veranschaulichen, da die Bewegung der Elektronen im elektrischen Feld der reibungslosen Bewegung von kleinen Kugeln im Schwerefeld entspricht. In Fig. 2 ist das unserer Linse entsprechende

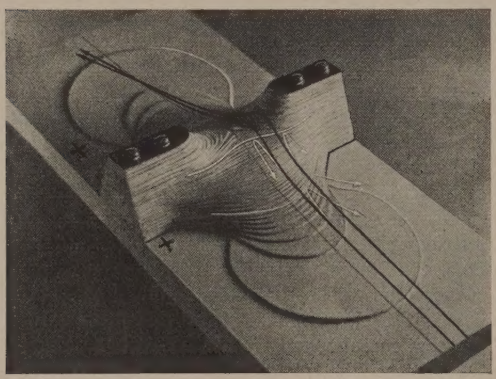


Fig. 2. Potentialgebirge einer elektrostatischen Einzellinse[3]).

Schwerefeld an Hand eines Papiermodelles dargestellt. Es stellt im wesentlichen einen Höhenrücken mit einer Sattelstelle dar. Die verschiedenen Höhenlinien entsprechen dabei den Linien gleichen elektrischen Potentials des Linsenfeldes.

Bewegen sich nun von der Ebene (rechts) kleine Kugeln mit hoher Geschwindigkeit gegen den Bergsattel, so wirkt die Sattelmulde in solcher Weise auf die Kugeln, daß eine Sammelwirkung ausgeübt wird. Die Bahnen von Kugeln, die beispielsweise in der Ebene parallel verliefen, schneiden sich daher hinter dem Sattel in einem Punkt, wie es die eingezeichneten schwarzen Bahnkurven veranschaulichen. Voraussetzung für diesen Sammelvorgang ist natürlich eine je nach der Höhe des Sattelpunktes bestimmte Mindestgeschwindigkeit der Kugeln, damit die Kugeln trotz des Geschwindigkeitsverlustes, den sie beim Anstieg erleiden, den Sattelpunkt überhaupt überschreiten können. Im anderen Fall werden sie nämlich bereits am Anstiegshang reflektiert (weiße Bahn im Modell).

Ganz analog wirkt das elektrostatische Feld auf die Elektronen, die in das Feld mit hoher Geschwindigkeit eintreten. Das sattelförmig ausgebildete Feld fokussiert die Elektronen, es wirkt als Sammellinse. Gleichzeitig erfahren die Elektronen in der Linse eine Verlangsamung, da das Feld, wie der Berg auf die Kugeln, verzögernd wirkt. Diese Verzögerung ist insofern von Bedeutung, als ein Feld um so stärker ablenkend wirkt, je kleiner die Geschwindigkeit der Elektronen ist. Die Hauptsammelwirkung tritt darum in der Linse dort auf, wo die Elektronengeschwindigkeit am kleinsten ist, das ist an der Sattelstelle. Die Brennweite einer elektrischen Linse wird darum außer von der Form der Sattelstelle auch vom Verhältnis der Elektronengeschwindigkeit zur Sattelhöhe bestimmt.

Ergänzend sei noch erwähnt, daß bei der magnetischen Elektronenlinse, die beim magnetischen Elektronenmiskroskop[2]) verwendet wird, etwas andere Verhältnisse vorliegen. Die magnetische Elektronenlinse besteht aus einer teilweise eingepanzerten stromdurchflossenen Spule mit geeigneten Polschuhen. Die magnetische Linse entspricht nur in ihrer Gesamtwirkung einer Glaslinse, nicht aber in den Einzelheiten des Strahlenganges. Die Elektronen, die von einem Punkt ausgehen, beschreiben hier korkenzieherähnliche Bahnen und treffen sich schließlich in einer bestimmten Entfernung hinter der Linse wieder in einem Punkt.

b) Bildentstehung. Wenn auch der Strahlengang in einem Elektronenmikroskop in seinem äußeren Verlauf dem des Lichtmikroskops (Projektionslichtmikroskop) entspricht, so bestehen doch in der Bildentstehung einige wesentliche Unterschiede. Im Lichtmikroskop tragen alle von einem Objektpunkt ausgehenden Lichtstrahlen, sofern sie durch die Linsenöffnung treten können, zur Bilderzeugung bei. Die Bildkontraste werden dabei im wesentlichen durch die meist selektiven Absorptionsverhältnisse des Lichtes im Objekt bedingt.

Beim Elektronenbild werden dagegen die einzelnen Bildpunkte von den Elektronen erzeugt, die das Objekt unzerstreut durchdringen konnten[5]). Die Elektronen, die im Objekt infolge der Streuung der Materie ihre Richtung

[5]) B. v. Borries und E. Ruska, Z. techn. Physik **19**, 402 (1938).

ändern, scheiden aus dem Strahlengang der Bildelektronen aus; sie werden durch eine feine Blende aufgefangen. Da die Streuung der Elektronen um so größer ist, je größer die Massendicke (Dichte · Dicke) ist, erscheinen Objektstellen mit größerer Massendicke im Elektronenbild dunkler als solche mit geringer. Die Intensitätsverteilung des Elektronenbildes entspricht also der Verteilung der Massendicke im Objekt. Da die Elektronen nur sehr dünne Objektschichten in merklicher Menge unzerstreut durchdringen können — Elektronen höherer Energie haben ein größeres Durchdringungsvermögen als langsamere Elektronen — wird mit wachsender Massendicke schon bei sehr geringen Objektdicken die Grenze erreicht, wo das Objekt nur noch als Schattenbild abgebildet werden kann. Bei organischen Stoffen dürfte diese Dickengrenze bei Verwendung der häufig benutzten „50 ekV-Elektronen"[6]) in der Größenordnung von 100 mμ liegen, bei Metallen entsprechend der größeren Dichte aber bei wesentlich niedrigeren Werten.

c) Auflösungsvermögen. Für sichtbares Licht ergibt sich bekanntlich ein Auflösungsvermögen nach Abbe[7]) zu etwa 0,2 μ, für ultraviolettes Licht zu etwa 0,1 μ. Wenn wir an Stelle des Lichtes Elektronen von z. B. 50 ekV Energie benutzen, so ist nach der bekannten De Broglie-Gleichung $\left(\lambda = \frac{h}{mv}\right)$ die Wellenlänge $\lambda = 5{,}3 \cdot 10^{-6}\,\mu$. Mit einer Linsenapertur vom Werte 1 sollte also danach die Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskops rund 5 Zehnerpotenzen tiefer liegen als die des Lichtmikroskops. Da sich in der Praxis wegen der starken Linsenfehler aller Elektronenlinsen aber keine so großen Linsenaperturen, wie sie in der Lichtmikroskopie zulässig sind, verwirklichen lassen, liegt die Auflösungsgrenze beim Elektronenmikroskop wesentlich höher. Sie errechnet sich mit einer Apertur von $1—2 \cdot 10^{-3}$ — ein Wert, wie er benutzt wird[8]) — zu etwa 2—6 mμ, das ist rund 2 Zehnerpotenzen besser als beim Lichtmikroskop[9]). Beim heutigen Stand der Elektronenmikroskopie ist dieses Auflösungsvermögen von verschiedenen Seiten[10]) praktisch erreicht. Beim elektrostatischen Übermikroskop konnte bisher ein Auflösungsvermögen von mindestens 8—10 mμ nachgewiesen werden[11]).

2. Aufbau des elektrostatischen Elektronen-Übermikroskops.

Fig. 3 gibt den schematischen Schnitt des elektrostatischen Elektronenmikroskops wieder.

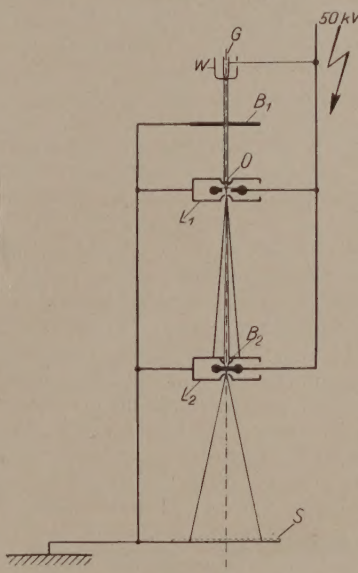


Fig. 3. Schematischer Aufbau des elektrostatischen Elektronen-Übermikroskops.
B_1 und B_2 = Blenden; G = Glühkathode; L_1 = Objektlinse; L_2 = Projektionslinse; O = Objekt; S = Beobachtungsleuchtschirm; W = Wehneltzylinder.

Der Strahlengang ist hierbei ähnlich dem des zweistufigen Projektions-Lichtmikroskops. Die zur Bilderzeugung dienenden Elektronen werden von der Glühkathode G ausgelöst und von einem Wehneltzylinder W nach Ausblendung

[6]) Die Energieangabe 50 ekV bedeutet, daß Elektronen mit einer Anodenspannung von 50000 V beschleunigt worden sind. Diese Elektronen haben dann eine Geschwindigkeit von etwa 124000 km/sec.

[7]) Ein Mikroskop bildet nach Abbe eine gitterartige Struktur nur richtig ab, wenn außer dem direkten Strahl mindestens ein Beugungsmaximum des durchstrahlten Objektes in die Objektivöffnung gelangt. Das ist der Fall, wenn $d = \lambda/A$ (d = der kleinste auf dem Objekt abgebildete Gitterabstand, λ = Wellenlänge des Lichts, A = numerische Apertur des Objektivs).

[8]) Da die Herstellung entsprechend feiner Blenden zur Erzeugung so kleiner Objektivaperturen schwierig ist, erfüllt man diese Forderung nach einer so kleinen Apertur häufig bequemer durch einen entsprechend kleinen Bestrahlungswinkel, so daß die übliche angewandte, etwa 0,1 mm große Objektivblende nur zum geringsten Teil beaufschlagt wird.

[9]) M. v. Ardenne, Z. Physik **108**, 338 (1938); B. v. Borries und E. Ruska, Z. techn. Physik **20**, 225 (1939); H. Boersch, Jb. AEG-Forschung **7**, 27 (1940).

[10]) B. v. Borries und E. Ruska, Z. techn. Physik **20**, 225 (1939); M. v. Ardenne, Naturwiss. **28**, 113 (1940).

[11]) H. Mahl, Jb. AEG-Forschung **7**, 43 (1940).

durch eine feine Anodenblende B_1 auf das Objekt O hin fokussiert. Unmittelbar unter dem Objekt befindet sich die erste elektrostatische Abbildungslinse L_1 (Objektlinse). Sie erzeugt wie das Objektiv beim Lichtmikroskop ein Durchstrahlungsbild vom Objekt vor der zweiten Abbildungslinse. Ein Teil dieses Bildes wird durch ein zentrales Diaphragma B_2 ausgeblendet und mit der zweiten Linse L_2, der Projektionslinse, auf den Beobachtungsleuchtschirm S bzw. einer darunterliegenden Photoplatte auf die gewünschte Größe projiziert.

Aus der schematischen Zeichnung Fig. 3 ist auch zu erkennen, daß die Mittelelektroden der Abbildungslinsen mit der Glühkathode kurzgeschlossen sind. Die Linsen werden also mit dem festen Elektrodenspannungsverhältnis $U_L/U_A = 0$ (U_L = Potential der Mitelblende gegen Glühkathode; U_A = Potential der Außenblende) verwendet, was natürlich eine geeignete Dimensionierung der Blenden voraussetzt. Wenn auch durch diese Maßnahme eine elektrische Variation der Linsenbrennweite wegfällt, so ist damit doch ein wesentlicher Vorteil verbunden: Durch die absolute Konstanz des durch den Kurzschluß erzielten Spannungsverhältnisses wird eine absolute Konstanz der Linsenbrennweite erreicht, was bei Spannungsunterteilung kaum in so vollkommener Weise möglich ist. Durch diese Maßnahme wird außerdem eine wesentliche Vereinfachung des elektrischen Teiles der Mikroskopieranlage erreicht, da für die Elektronenquelle und für die Linse dieselbe Spannung benutzt wird.

Die Scharfeinstellung des Bildes erfolgt wegen der festen Linsenbrennweiten durch vertikale Abstandsänderung des Objektes, wozu der Objekttisch durch einen Antrieb von außen bewegt werden kann. Fig. 4 gibt ein Bild einer älteren technischen Ausführungsform des Geräts wieder.

Bei einer neueren Ausführungsform des Geräts besteht die Projektionsoptik aus zwei dicht übereinander angeordneten Linsen (Fig. 5). Beide Linsen können wahlweise einzeln oder zusammen benutzt werden, und zwar dient die eine langbrennweitige Linse zur Erzeugung eines Übersichtsbildes; durch die andere kurzbrennweitige Linse wird dann ein Bild des ausgewählten Objektausschnittes in einer hohen Vergrößerung erzeugt. Bei gleichzeitiger Benutzung beider Linsen entsteht ein Bild, dessen Vergrößerung zwischen der des Übersichtsbildes und der des hochvergrößerten Bildes liegt.

Die langbrennweitige Projektionslinse, die oberhalb der kurzbrennweitigen liegt, ist dabei so bemessen, daß beim Spannungsverhältnis Null

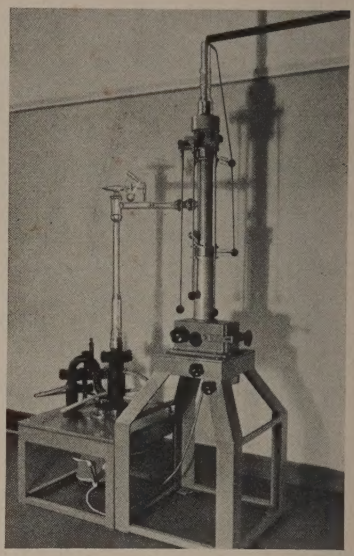


Fig. 4. Bild einer technischen Ausführungsform des elektrostatischen Elektronen-Übermikroskops.

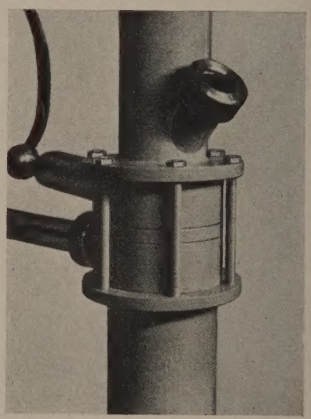


Fig. 5. Doppelprojektionsoptik des elektrostatischen Elektronenmikroskops.

(Linsenelektrode mit Kathode kurzgeschlossen) die Einschnürungsstelle des Strahlenganges in der engsten Stelle der darunterliegenden kurzbrennweitigen Projektionslinse fällt. In Fig. 6a ist hierfür der Strahlengang schematisch gezeichnet, während Fig. 6b den Strahlengang bei Benutzung der kurzbrennweitigen Projektionslinse wiedergibt. Der Bildausschnitt des hochvergrößerten Bildes entspricht dabei der Bildmitte des Übersichtsbildes.

Die Erzeugung eines derartigen Übersichtsbildes hat gegenüber der üblicherweise angewandten Beobachtung des von der Objektlinse allein erzeugten Zwischenbildes auf einem sogenannten Zwischenleuchtschirm vor der Projektionslinse[2]) verschiedene Vorteile. Während bei der Zwischenbildbeobachtung die dort herrschende kleine Vergrößerung von 50 bis 100 : 1 kaum die Erkennung von feineren Objektteilen erlaubt, bedeutet die Erzeugung eines Übersichtsbildes in der beschriebenen Art wegen seiner etwa 10fach höheren Vergrößerung bereits bei der Leuchtschirmbeobachtung eine wesentliche Erleichterung der Erkennungsgrenze für Objektteile, was besonders bei der Untersuchung feinzerteilter Objekte von Bedeutung ist. Das Gesichtsfeld unseres Übersichtsbildes ist bei seinem etwa 6—7 cm großen Durchmesser so groß, daß bei Benutzung eines üblichen Objektträgers mit einer $^1/_{10}$ mm großen Bohrung etwa die Hälfte des abbildbaren Objektbereiches übersehen werden kann. Die Bildqualität des Übersichtsbildes ist hier, wie später gezeigt wird, übermikroskopisch, d. h. wesentlich besser als bei einem entsprechend vergrößerten lichtmikroskopischen Vergleichsbild. Außerdem kann das Übersichtsbild mit dem gleichen Leuchtschirm beobachtet werden und mit derselben Photoeinrichtung photographiert werden wie die hochvergrößerten Bilder, was bei der Zwischenbilderzeugung nicht möglich ist.

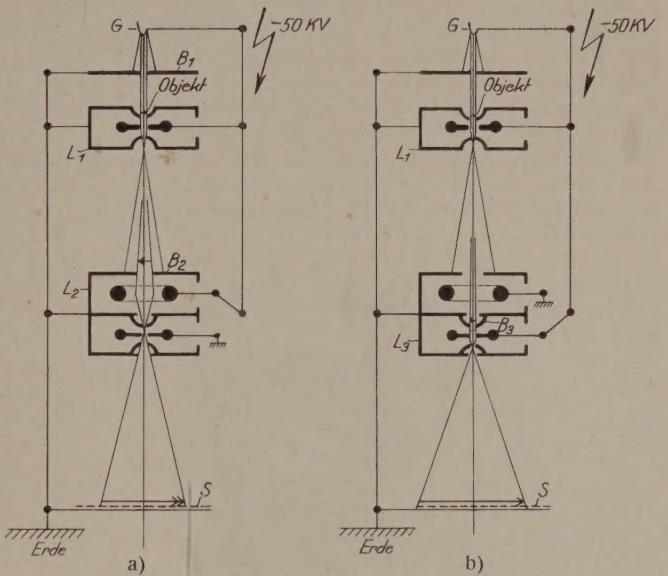


Fig. 6. Schematischer Strahlengang und Schaltschema des Mikroskops mit Projektions-Doppellinse. a) bei Benutzung der langbrennweitigen Projektionslinse; b) bei Benutzung der kurzbrennweitigen Projektionslinse. (G = Glühdraht; B_1 = Anodenblende; B_2 = Gesichtsfeldblende für die langbrennweitige Projektionslinse L_2; B_3 = Gesichtsfeldblende für die kurzbrennweitige Projektionslinse L_3; S = Leuchtschirm; L_1 = Objektlinse.)

b) Apparative Einzelheiten. Da zur Bilderzeugung wegen ihrer größeren Durchdringungsfähigkeit Elektronen hoher Energie (40—60 ekV) benutzt werden müssen, war die Durchbildung der elektrostatischen Einzellinse zur Hochspannungs-Einzellinse Voraussetzung für ihre Anwendung im Übermikroskop[12]). Diese konstruktive Anpassung ist durch Abrundung der Blendenränder, wulstartige Ausbildung des Außenrandes der Mittelelektroden, Hochglanzpolitur und Wahl eines günstigen Elektrodenmaterials (Chrom-Nickelstahl) erreicht worden (Fig. 7). Die beiden Außenelektroden A_1 und A_2 sind konvex gegen die Mittelblende M gekrümmt.

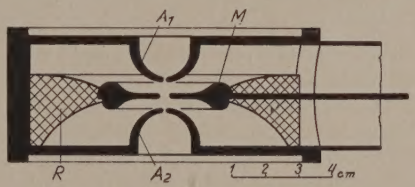


Fig. 7. Elektrostatische Hochspannungslinse (schematisch).
A_1, A_2 = Außenelektroden; M = Mittelelektrode; R = Isolator.

Dadurch wird das in der Linse erzeugte starke Feld nur auf das zentrale Bereich beschränkt, wo es zur Ausbildung des Linsenfeldes allein erforderlich ist. Die untere Außenelektrode A_2 hat bei der Objektlinse eine Bohrung von $^1/_{10}$ mm. Sie dient gleichzeitig zum Abfangen der im Objekt gestreuten Elektronen, was zur Erzielung guter Bildkontraste notwendig ist (vgl. S. 106). Die ungestreuten Elektronen, die zur Bilderzeugung dienen, werden durchgelassen. Bei der Projektionslinse sind die beiden Blenden A_1 und A_2 1—2 mm groß.

[12]) H. Boersch, Z. techn. Physik **20**, 346 (1939); H. Mahl, Z. techn. Physik **20**, 316 u. Zitat 11 (1939); M. v. Ardenne, Naturwiss. **27**, 614 (1939).

Zur Isolation und Halterung der Hochspannungs-Mittelelektrode wird ein Hartgummiring verwendet. Die Hochspannungszuführung erfolgt von der Seite. Die für die höchste Anforderung an die Bildgüte erforderliche exakte Blendenjustierung wird dadurch erreicht, daß sämtliche Linsenteile auf $^1/_{100}$ mm genau laufend zum Linsengehäuse auf der Drehbank gearbeitet werden. Eine photographische Aufnahme der Projektionslinse zeigt Fig. 8; die eine Außenelektrode A_1, die herausgenommen ist, liegt hier neben dem Gehäuse. Der Hartgummiring R und die Mittelelektrode M sind auf dem Bilde deutlich zu erkennen.

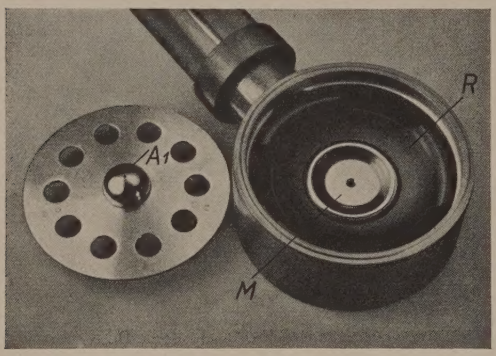


Fig. 8. Elektrostatische Hochspannungslinse (Projektionslinse).
A_1 = Außenelektrode; M = Mittelelektrode; R = Isolator.

Die zur Objektbeleuchtung dienenden Elektronen werden von einer Glühkathode (Fig. 3 oben) ausgelöst. Sie ist von einem Wehneltzylinder W umgeben, der durch eine Anodenbatterie negativ gegen den Glühdraht aufgeladen ist. Das Glühkathodensystem kann durch Schrauben, die am geerdeten Gehäuse angebracht sind, horizontal verschoben und gekippt werden, wodurch eine bequeme Justierung des Strahlenganges möglich ist. Bevor die Elektronen das Objekt durchstrahlen, werden sie auf etwa 50 ekV — die Linsen haben eine Spannungsfestigkeit von mindestens 60 kV — beschleunigt. Eine Änderung der Bestrahlungsintensität kann entweder durch Veränderung der Glühdrahtheizung oder durch Variation des negativen Wehneltzylinderpotentials mit Hilfe eines kleinen Potentiometers, das an der Anodenbatterie liegt, erfolgen.

Als Objektträger dienen runde, dünne Metallplättchen mit einer 0,1—0,3 mm großen Bohrung (vgl. auch Fig. 15). Das zu untersuchende Objekt ragt dann entweder frei in die Bohrung, die von den Elektronen „beleuchtet" wird, oder es liegt auf einem darüber gespannten, dünnen Zaponhäutchen. Da die Plättchen aus einer Edelmetallegierung bestehen, können sie zum wiederholten Gebrauch ausgeglüht werden, ohne daß sie oxydieren.

Zur Untersuchung wird das Objektträgerplättchen mit dem Präparat in die Objektschleuse[13]) gebracht, von wo es nach Auspumpen des Schleusenraumes unter Vakuum in den Objekttisch transportiert wird. Der ganze Vorgang dauert etwa 1 Minute. Der Objekttisch kann mit Hilfe eines mechanischen Bewegungsantriebes horizontal (zur Bildfeldeinstellung) und vertikal (zur Scharfstellung) bewegt werden. Außerdem kann durch einen Teil der Vertikalbewegung der zur Scharfstellung des Bildes nicht notwendig ist, eine Kippung des Objektträgerplättchens um einen bestimmten Winkel getätigt werden, was zur Erzielung von Stereo-Aufnahmen notwendig ist. Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit des Strahlenganges gegen magnetische Störfelder, die zu Bildverwischungen führen, ist im Inneren des Rohres eine magnetische Abschirmung angebracht. Sie besteht aus Zylindern, aus einem Metall hoher Permeabilität (Mu-Metall), die den empfindlichen Teil des Strahlenganges zwischen Anodenblende und Projektionslinse konzentrisch umgeben. Außerdem ist das Gehäuse der Linsen, die besonders empfindlich gegen magnetische Störungen sind, aus Eisen angefertigt.

Die Hochspannungsanlage besteht aus einem Röntgentransformator für 50—60 kV, einer Ventilröhre und einer Beruhigungskapazität. Zur Erzeugung des Hochvakuums dient ein Apiezon-Pumpenaggregat ohne Kühlfalle.

3. Eigenschaften des elektrostatischen Übermikroskops.

a) Vergrößerungsleistung und Auflösungsvermögen. Bei der benutzten Strahlenlänge von 90 cm (Objekt-Leuchtschirm) kann die Vergrößerungsleistung des Geräts unter Beibehaltung der Elektrodenabstände in der Linse — sie bestimmen die Spannungsfestigkeit von 60 kV — durch alleinige Veränderung der Dimension der Linsen-Mittelelektrode auf mindestens 16000:1 gesteigert werden. Dieser Wert ergibt sich bei einer Brennweite von etwa 5 mm für die Objektlinse und 2,5 mm für die kurzbrennweitige

[13]) Über Objekt- und Photoschleusen vgl. E. Brüche und E. Gölz, Jb. AEG-Forschung 7, 60 (1940).

Projektionslinse. Die Brennweite der Objektlinse kann darum nicht so klein gewählt werden wie die der Projektionslinse, da das Objekt, das Anodenpotential hat, der hochspannungsführenden Mittelelektrode nicht weiter genähert werden kann, als es die eine Außenelektrode zuläßt.

Da die Leistungsfähigkeit eines Mikroskops nicht von seiner Vergrößerungsleistung abhängt, sondern von seinem Auflösungsvermögen, wurde beim elektrostatischen Übermikroskop auf die Erzielung einer hohen Vergrößerungsleistung kein Wert gelegt, da eine lichtoptische Nachvergrößerung infolge der großen Bildschärfe der Elektronenbilder immer in weiten Grenzen möglich ist. Die Benutzung kleinerer Vergrößerungen — dabei seien Vergrößerungen von 5—10000:1 zu verstehen — sind nämlich aus verschiedenen Gründen vorteilhaft. Einerseits wird dadurch ein wesentlich größerer Objektausschnitt im Bilde erhalten als bei hohen Vergrößerungen, da das abgebildete Objektbereich quadratisch mit steigender Vergrößerung abnimmt. Anderseits können auch bei geringen Beleuchtungs-Strahlstromdichten, die zur Vermeidung von Objektbeschädigungen erwünscht sind, helle Bilder erzielt werden. Dies ist insbesondere für die Abbildung empfindlicher biologischer Objekte von Bedeutung, die beim Durchgang der Elektronen infolge von Wärmeentwicklung leicht beschädigt werden können. Die geringen Strahlströme, die bei kleinen Vergrößerungen erforderlich sind, tragen außerdem nicht nur zur Verlängerung der Lebensdauer der Glühkathode bei, durch sie wird auch die Benutzung einer Kondensor-Linse überflüssig, da hierbei die alleinige Strahlfokussierung durch einen Wehneltzylinder ausreicht.

Das vom Verfasser zur Zeit benutzte Elektronenmikroskop hat eine Objektlinse mit einer Brennweite von 6,5 mm; die beiden Projektionslinsen haben Brennweiten von 30 bzw. 3,5 mm. Die damit erzielbaren drei Vergrößerungsstufen sind etwa 1000:1 und 9000:1, wenn die Objektlinse mit einer der beiden Projektionslinsen benutzt wird. Bei gleichzeitiger Benutzung aller drei Linsen ergibt sich eine Vergrößerung von 3500:1.

In Fig. 9—12 sind als Bildbeispiele Aufnahmen von einem Silberkolloidpräparat wiedergegeben. Fig. 9 stellt eine Übersichtsaufnahme des Präparats in 2000facher Vergrößerung (1000fach elektronenoptisch) dar. Dieses Übersichtsbild weist bereits ein hohes übermikroskopisches Auflösungsvermögen auf, was besonders aus Fig. 10 hervorgeht, die eine starke lichtoptische Nachvergrößerung eines Teilausschnittes der Fig. 9 in 18000facher Vergrößerung wiedergibt. Hierauf werden bereits Teilchen getrennt wiedergegeben, die einen aus dem Vergrößerungsmaßstab berechneten Abstand von weniger als 25 mμ haben. Für viele Zwecke wird darum bereits die Aufnahme eines Übersichtsbildes allein ausreichend sein. Zum Vergleich ist in Fig. 11 dieselbe Stelle in 9000facher elektronenoptischer und 2facher lichtoptischer Nachvergrößerung, also im gleichen Maßstabe wie Fig. 10, wiedergegeben. Die höhere Bildqualität dieses Bildes ist besonders deutlich in der Darstellung der Randpartien und in dem inneren Bereich der zusammengeballten Silberkörner zu erkennen. Die Bildschärfe ist in der wiedergegebenen 18000fachen Vergrößerung noch so groß, daß bei einer Wiedergabe im Maßstab 48000:1 (Fig. 12) noch keine wesentlich störenden Unschärfen auftreten.

b) Stereoskopische Abbildung. Während in der Lichtmikroskopie das räumliche Aussehen eines Objekts durch schichtenweise Abbildung auch mit einem gewöhnlichen Lichtmikroskop ermittelt werden kann, ist diese Methode in der Elektronenmikroskopie wegen ihrer außerordentlich großen Schärfentiefe zur räumlichen Objektdifferenzierung nicht anwendbar. Die stereoskopische Untersuchungsmethode, die in der Lichtmikroskopie nur bei verhältnismäßig kleinen Vergrößerungen benutzbar ist, kann in der Elektronenmikroskopie gerade wegen der hohen Schärfentiefe bis in die höchsten Vergrößerungen angewendet werden[14]). Zur Erzielung der zur stereoskopischen Abbildung notwendigen verschiedenen Betrachtungswinkel wird hierbei das Objekt um einen wählbaren Winkel gekippt, so daß die gleiche Objektstelle von dem praktisch parallelen Beleuchtungsstrahl bei verschiedenen derartigen Aufnahmen unter verschiedenen Winkeln abgebildet wird. Zwei derartige Aufnahmen von einem Metalloxydrauch (Magnesium-Oxyd) sind in Fig. 13 wiedergegeben. Bei stereoskopischer Betrachtung der beiden Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, daß die von oben nach unten verlaufende Würfelkette treppenförmig von der Folienunterlage ansteigt.

c) Betrieb mit Wechselspannung. Während die Brennweite der magnetischen Elektronenlinse von der Elektronenenergie und damit von der Beschleunigungsspannung abhängig ist, ist, wie bereits erwähnt, die Brennweite der elektrostatischen Linse nur vom Verhältnis der Potentiale der Linsenelektroden abhängig. Das elektro-

[14]) M. v. Ardenne, Z. Physik **115**, 339 (1940); H. Mahl, Jb. AEG-Forschung **7**, 53 (1940) und Naturwiss. **28**, 17 (1940).

Fig. 9. Übersichtsbild eines Silberkolloid-Präparates. Vergr. 2000:1 (elektronenoptisch 1000:1)

Fig. 10. Teilausschnitt des Übersichtsbildes (Fig. 9) in hoher lichtoptischer Nachvergrößerung. Vergr. 18000:1.

Fig. 11. Teilausschnitt des Silberkolloid-Präparats in hoher elektronenoptischer Vergrößerung. Vergr. 18000:1 (elektronenoptisch 9000:1).

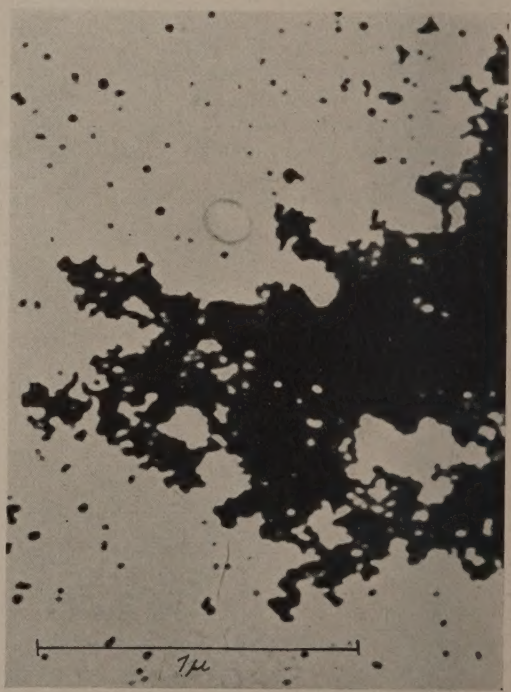


Fig. 12. Lichtoptische Weitervergrößerung der Fig. 11. (Vergr. 48000:1.)

statische Übermikroskop kann darum prinzipiell mit Wechselspannung betrieben werden. Zum Beweis dafür sind in Fig. 14 zwei Bilder wiedergegeben (Magnesiumoxydrauch aus der Flamme). Das rechte Bild wurde mit gut geglätteter Gleichspannung erzielt, das linke Bild mit pulsierender Gleichspannung, die durch Einweggleichrichtung ohne Beruhigungskapazität erzeugt wurde. Die Hochspannung pendelte hierbei zwischen 0 und 50 kV. Sie entspricht in ihrer Wirkung also der gewöhnlichen Wechselspannung mit gleicher Spannungsamplitude, da die negative Halbwelle sowieso nicht zur Elektronenbeschleunigung beiträgt.

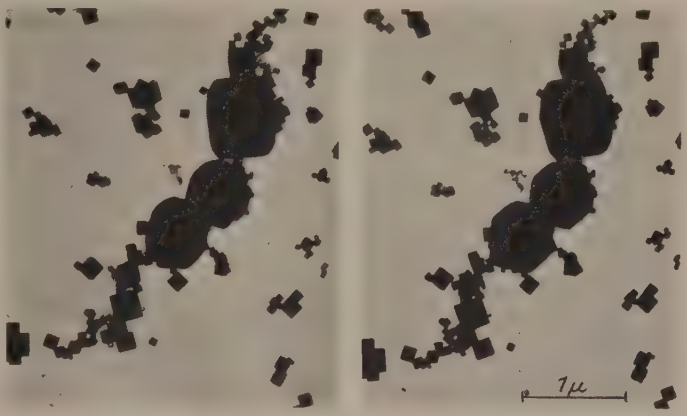


Fig. 13. Stereo-Aufnahme von Magnesiumoxydrauch. (Vergr. 15500:1.)

Zur Erzielung der auf der Fig. 14 wiedergegebenen Bildgüte mußte beim Betrieb mit pulsierender Gleichspannung einerseits dafür gesorgt werden, daß die Spannungsphasen der Glühkathode mit der der Linsen übereinstimmte, was durch den metallischen Kurzschluß der beiden hochspannungsführenden Linsenelektroden mit der Elektronenquelle erreicht ist. Anderseits mußte die durch das Erdfeld bedingte Konturenverwischung — die Elektronen veränderten doch periodisch ihre Energie und werden darum durch das Erdfeld verschieden abgelenkt, — beseitigt werden. Dazu wurde zu der magnetischen Abschirmung, die im Rohr bereits angebracht war, noch eine Erdfeldkompensationsspule benutzt und außerdem wurde der Sperrpunkt des Wehneltzylinders durch eine entsprechend hohe konstante negative Vorspannung so hoch gelegt, daß Elektronen erst etwa 10 Proz. unter der Spitzenspannung in den Beschleunigungsraum treten konnten.

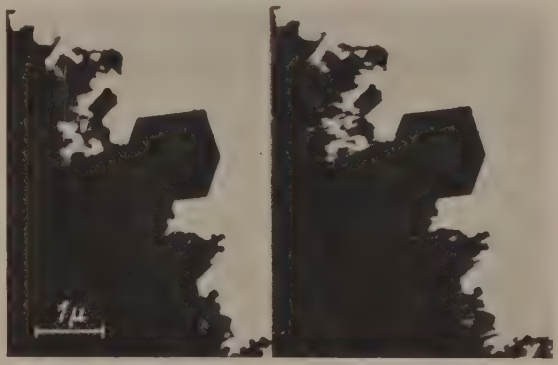


Fig. 14. Elektronenbild von MgO-Rauch.
a) betrieben mit pulsierender Gleichspannung,
b) betrieben mit geglätteter Gleichspannung.
(Vergr. 10000:1.)

Bei Verwendung von pulsierender Gleichspannung tritt wegen der intermittierenden Objektbeleuchtung gegenüber dem Gleichspannungsbetrieb natürlich ein wesentlicher Intensitätsverlust auf, der nur zum Teil durch stärkere Spitzenbeleuchtung des Objekts ausgeglichen werden kann. Man wird darum, abgesehen von der erhöhten Anforderung, die die Erdfeldkompensation erfordert, normalerweise den Gleichspannungsbetrieb vorziehen. An die Glättung der Hochspannung ist dabei keine besondere Anforderung zu stellen.

4. Untersuchungsbeispiele.

Die Anwendung des Elektronen-Übermikroskops liegt auf Grund seiner Arbeitsweise als Durchstrahlungsmikroskop entweder bei Untersuchungen feinstzerteilter oder sehr dünner Objekte. Im folgenden werden aus diesen beiden Objektgruppen einige Beispiele wiedergegeben. Die in den Fig. 16—22 dargestellten Elektronenbilder sind dabei zum Teil mit einem älteren Modell des elektrostatischen Elektronenmikroskops in 5—9000facher Vergrößerung photographiert und entsprechend dem eingezeichneten Maßstab lichtoptisch nachvergrößert worden.

a) Objektpräparation. Die Aufbringung der Objekte erfolgte wie üblich entweder durch direktes Niederschlagen (Rauche) oder durch Auftrocknung einer Wasser-Objektsuspension auf das Objektträgerplättchen, dessen Bohrung mit einer dünnen Zaponfolie überspannt ist. Dieser Zaponfilm wird in der bekannten Weise durch vorsichtiges Aufbringen von einem Tropfen Zaponlack auf eine ruhige Oberfläche destillierten Wassers hergestellt, worauf sich die Lösung infolge der Oberflächenspannung zu einer außerordentlich dünnen Flüssigkeitsschicht ausbreitet, aus der nach Abdampfen des Lösungsmittels (Amylazetat) die dünne Kolloidiumfolie übrigbleibt. Diese Folie wird mit einer Objektträgerplatte, in der mehrere Objektträgerplättchen eingelassen sind (Fig. 15), herausgefischt, wobei

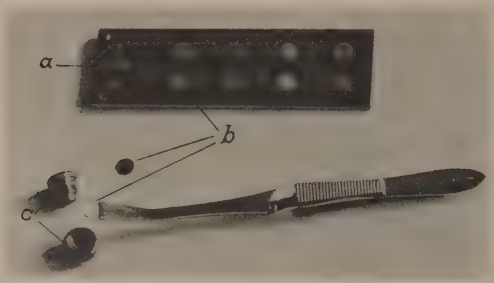


Fig. 15. Objektträgerplatte (a) mit Objektträgerplättchen (b) und Teil des Objekthalters (c).

gleichzeitig alle 8 Objektträgerplättchen mit dem Zaponfilm überzogen werden. Nach Abtupfen des überschüssigen Wassers mit Filtrierpapier und Trocknung unter einem Exsikkator werden die einzelnen Objektträgerplättchen mit Objekten beschickt und in eine Kapsel eingeschraubt (c, d in Fig. 15) zur Untersuchung ins Mikroskop gebracht (vgl. auch S. 110).

Im folgenden wird an einigen Beispielen der Einsatz des elektrostatischen Übermikroskops für kolloidchemische Untersuchungen aufgezeigt[15]).

b) Metalloxyd-Rauche. Da die Größe der einzelnen Kriställchen bei vielen Rauchen meist unter der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops liegt, stößt die Bestimmung der Form und Größe dieser Partikel auf Schwierigkeiten. Wenn es auch indirekte Methoden gibt, welche die Bestimmung der mittleren Teilchengröße ermöglichen, so war doch die Bestimmung der Teilchenform früher im allgemeinen nicht möglich. Das Elektronenmikroskop liefert nun bei vielen Rauchen eine weitgehende Auflösung in einzelne Kristalle.

Die Bilder 16—18 zeigen aus einer Reihe von Untersuchungen einige Aufnahmen von Metalloxydrauchen, und zwar gibt das erste Bild (Fig. 16) einen Zinkoxydrauch wieder, der aus einem Lichtbogen mit Zinkelektroden niedergeschlagen worden ist. Die Einzelpartikel bestehen hier aus verschieden großen, stacheligen Gebilden, die wirr aneinander hängen. Beim Lichtbogenrauch mit Zinnelektroden (Fig. 17) sind dagegen lange, baumartig verzweigte Gebilde entstanden, die aus kleinen, würfelförmigen Einzelgliedern aufgebaut sind. Die häufigste Teilchengröße ist hierbei 10—30 mμ. Ein ähnliche Struktur zeigt Magnesium-Oxyd-Rauch (Fig. 18), der beim Abbrand eines Magnesiumbandes an Luft entstanden ist. Da die einzelnen Kriställchen hierbei wesentlich größer sind als beim Zinnoxydrauch (50 mμ bis 1 μ) ist die kubische Form dieser Teilchen hier besser zu erkennen.

Kolloide Aufschwemmungen. Neben der Untersuchung von Rauchen kann das elektrostatische Elektronenmikroskop erfolgreich zum Studium vieler kolloider Aufschwemmungen angewandt werden. Von den untersuchten Systemen zeigt Eisenrost besonders interessante Teilchenformen. Im Lichtmikroskop ist zwar ebenfalls schon ein außerordentlicher Reichtum an bizarren Formen festzustellen[16]), eine Differenzierung der Einzelpartikelchen, aus denen diese Gebilde zusammengesetzt sind, ist aber im allgemeinen nicht mehr möglich.

Zur Rostdarstellung wurde Eisen einige Stunden in destilliertes Wasser gelegt. Durch kräftiges Schütteln wurden sodann die am Eisen gewachsenen Rostflocken im Wasser verteilt und durch Auftrocknen eines Tröpfchens der Suspension auf dem Objektträger zur Untersuchung gebracht. Auf den dabei erzielten Bildern konnten deutlich zwei Gruppen von Grundpartikeln festgestellt werden: Dünne für Elektronen weitgehend durchlässige Plättchen und undurchsichtige zum Teil sehr kleine Teilchen. Während die Plättchen im allgemeinen unregelmäßige, oft gezahnte Begrenzungen haben und häufig in Blattform auftreten, haben die anderen Teilchen oft Würfel- oder Nadelform (Fig. 19). Die Teilchengrößen schwanken dabei in großen Grenzen,

[15]) Vgl. hierzu auch H. Mahl, Z. techn. Physik **21**, 17 (1940) und Jb. AEG-Forschung **7**, 67 (1940).

[16]) Vgl. z. B. A. Ackermann, Kolloid-Z. **59**, 49 (1932).

Fig. 16. Zinkoxydrauch aus einem Lichtbogen mit Zinkelektroden. (Vergr. 12000:1.)

Fig. 17. Zinnoxydrauch aus einem Lichtbogen mit Zinnelektroden. (Vergr. 30000:1.)

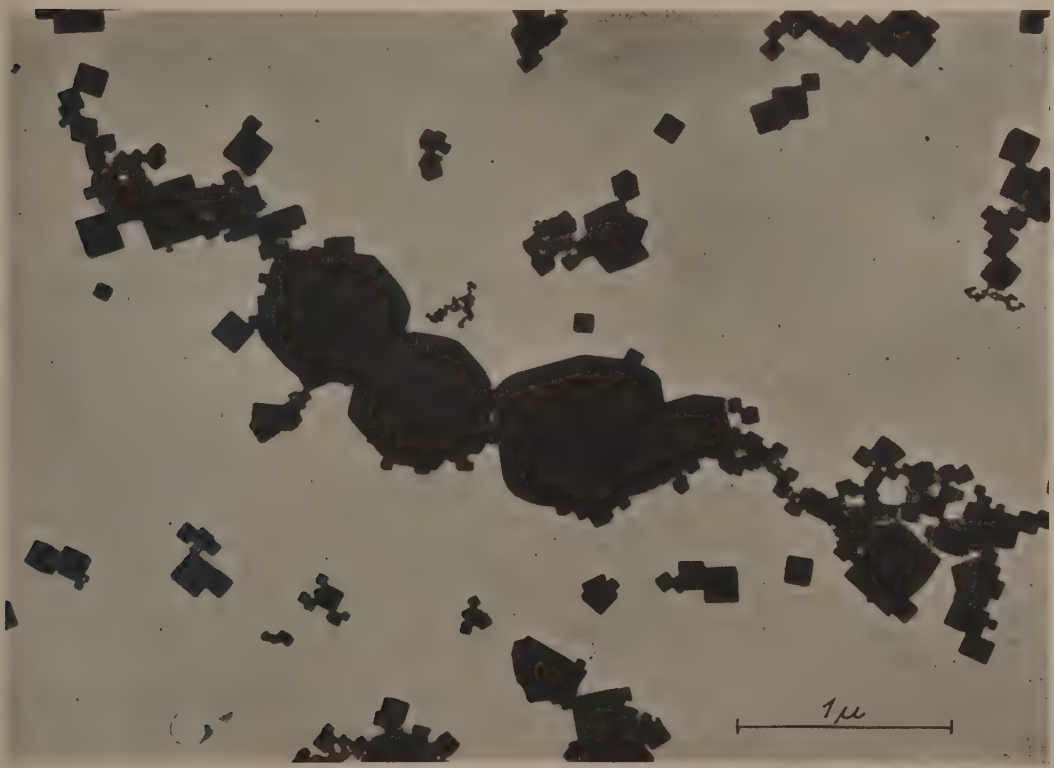


Fig. 18. Magnesiumoxydrauch aus der Flamme. (Vergr. 32000:1.)

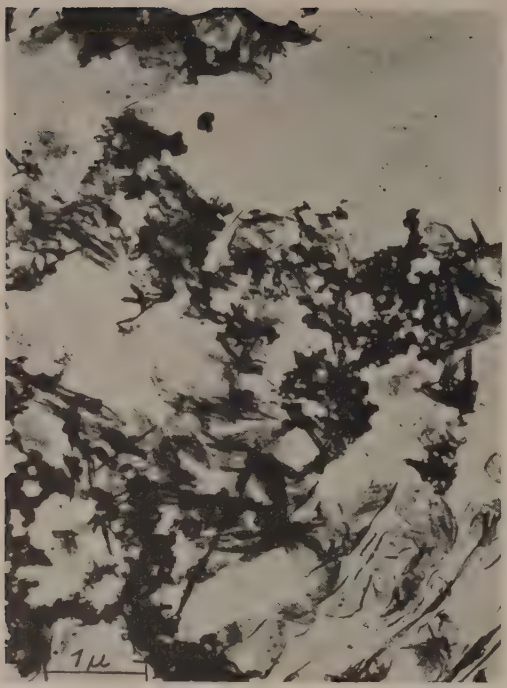


Fig. 19. Rost von Elektrolyteisen (in destilliertem Wasser gebildet). (Vergr. 15000:1.)

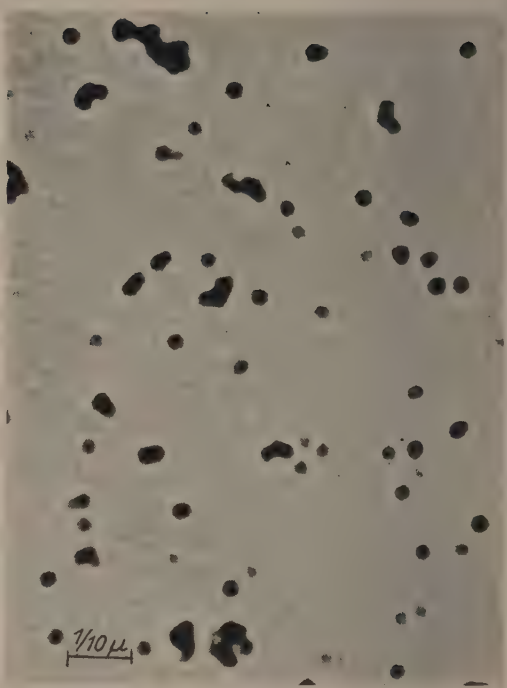


Fig. 20. Kolloides Silber. (Vergr. 95000:1.)

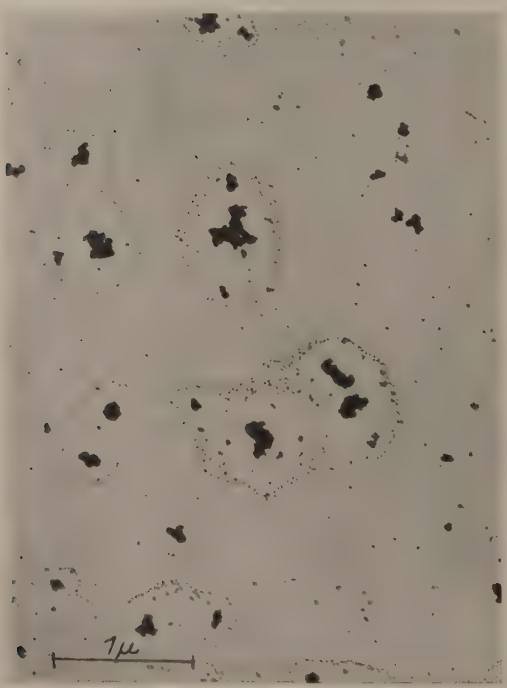


Fig. 21. Schwarze Ausziehtusche. (Vergr. 21000:1.)

Fig. 22. Silber-Aufdampfschicht. (Vergr. 50000:1.)

von lichtmikroskopischen Dimensionen bis herab zur Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskops.

Zwei weitere Beispiele von kolloid zerteilten Stoffen sind in Fig. 20 und 21 wiedergegeben. Das eine Bild zeigt in hoher Vergrößerung kolloides Silber (Fig. 20) mit Teilchengrößen von 15—30 mμ. Das andere Bild gibt eine handelsübliche schwarze Tusche wieder (Fig. 21).

c) Metallaufdampfschichten. Während im Lichtmikroskop dünne Metallaufdampfschichten im allgemeinen völlig gleich dick aussehen, lassen verschiedene andere physikalische Erscheinungen, wie die extrem geringe Leitfähigkeit der dünnsten Aufdampfschichten, eine körnige Struktur solcher Schichten vermuten. Durch entsprechende Untersuchungen mit dem elektrostatischen Übermikroskop gelang der direkte Nachweis für diese „Körnertheorie“[17]). In Fig. 22 ist als letztes Beispiel eine solche Aufnahme von einer Silberaufdampfschicht wiedergegeben. Die Dicke der Schicht war so gering, daß sie in der Aufsicht eben erst eine gelbliche Tönung zeigte, in der Durchsicht war sie farblos. Die einzelnen Silberkörner, die auf der Aufnahme deutlich getrennt erscheinen, haben Abstände von 15 bis 30 mμ. Die Form der Körnchen kann hierbei nicht mehr erkannt werden, da ihre Größen (ca. 5 mμ) bereits an der Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskops liegen.

[17]) H. Mahl, Z. techn. Physik **20**, 317 (1939).

5. Zusammenfassung.

Es wird das elektrostatische Elektronen-Übermikroskop beschrieben, das vom Verfasser im Forschungs-Institut der AEG entwickelt worden ist. Das Gerät zeichnet sich durch große Einfachheit im Aufbau und in der Bedienung aus. Es ist auf Grund seiner elektrostatischen Arbeitsweise weitgehend unempfindlich gegen Schwankungen der Hochspannung, wie an Abbildungsversuchen mit pulsierender Gleichspannung bewiesen wird. Das Auflösungsvermögen des Geräts liegt unter 8—10 mμ. Die Ausbildung der Projektionsoptik als Doppellinse ermöglicht trotz der Verwendung von konstanten Linsenbrennweiten die Erzielung von drei Vergrößerungsstufen auf demselben Leuchtschirm, wobei die kleinste Vergrößerungsstufe zur Erzielung eines Übersichtsbildes dient. Eine besondere Durchbildung des Objekthalters erlaubt die Kippung des Objekts um einen bestimmten Winkel, so daß damit übermikroskopische Stereoaufnahmen durchgeführt werden können. Schließlich werden an einer Reihe von Untersuchungsbeispielen einige Einsatzmöglichkeiten in der Kolloidchemie aufgezeigt.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie, Prag (Direktor: Prof. Dr. G. F. Hüttig).

Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Kalziumkarbonat[1]) (Kinetik des Kalkbrennens).

Von Heinz Kappel und Gustav F. Hüttig (Prag).

(Eingegangen am 6. April 1940)

Einleitung.

Die Kinetik des Reaktionstyps $AB_{fest} \rightleftarrows A_{fest} + B_{gas}$ (also z. B.: $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$) ist Gegenstand einer ausgedehnten Literatur. Die folgenden Namen mögen die Forschungsrichtungen kennzeichnen: Otto Hahn, Volmer, Fischbeck, Bradley, Budnikov, Centnerszwer, Colvin, Garner und Tanner, Hackspill und Kieffer, Hume, Roginsky, Škramovský, Slonim, Topley, Zawadzki u. a.[2]). Die Problematik dieses Gebietes ist zunächst dadurch gegeben, daß die Gesetze für die Geschwindigkeit des Zerfalls andere sind als für die entgegengesetzte Reaktionsrichtung und daß ferner die Kinetik in entscheidender Weise beeinflußt werden kann durch instabile Zwischenzustände innerhalb und auch außerhalb der Phasengrenzflächen. Aber auch bei einer Anordnung, welche die Gegenreaktion des Zerfallsvorganges ausschließt (also wenn der Zerfall im Vakuum vorgenommen wird) und welche für eine möglichst geringe und überhaupt nicht mehr in Betracht kommende Lebensdauer der instabilen Zwischenzustände sorgt (also wenn die Reaktion bei höheren Temperaturen abläuft), bleibt doch die Zerfallskinetik noch eine Funktion der räumlichen Lage des betrachteten Bezirks innerhalb des der Zersetzungsreaktion zugeführten Gesamtkörpers.

[1]) Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe, 121. Mitt. Vgl. 119. Mitt.: G. F. Hüttig u. H. Kappel, Angew. Chem. **53**, 57 (1940).

[2]) In unserer Abhandlungsreihe sind die 13., 45., 54., 57., 71., 76., 79., 93. und 100. Mitteilung gleichfalls diesen Fragen gewidmet.

Diese Funktion mit ihren Konstanten und Variablen an dem thermischen Zerfall des Kalziumkarbonats aufzuklären, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit[3]).

1. Ausgangsmaterialien.

Präparat A: Sämtliche Versuche wurden — insoweit nicht ausdrücklich eine gegenteilige Angabe vorgenommen ist — ausgeführt mit „Calcium carbonicum praecipitatum pro analysi" von E. Merck. Nach der von dieser Firma angegebenen Analyse ist als größte Verunreinigung ein Gehalt an Alkali einschließlich Magnesium anzunehmen, der aber auch höchstens 0,3 Proz. beträgt. Alle übrigen Verunreinigungen liegen in den Tausendsteln Proz., so daß das Produkt mindestens 99,7 Proz. $CaCO_3$ enthält.

Unsere Analyse ergab folgendes:

Feuchtigkeit: bestimmt durch Erhitzen im elektrischen Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz.

Ergebnis: 0,022 Proz.

Glühverlust: bestimmt durch Erhitzen im Pt-Tiegel im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz.

Ergebnis: 44,12 Proz. und 44,14 Proz., also im Mittel 44,13 Proz.

Kohlendioxydgehalt: bestimmt nach Fresenius durch Zersetzen mit Salzsäure.

Ergebnis: 44,01 Proz. und 44,05 Proz., also im Mittel 44,03 Proz.

Der aus der Formel sich ergebende Kohlendioxydgehalt beträgt 43,97 Proz.

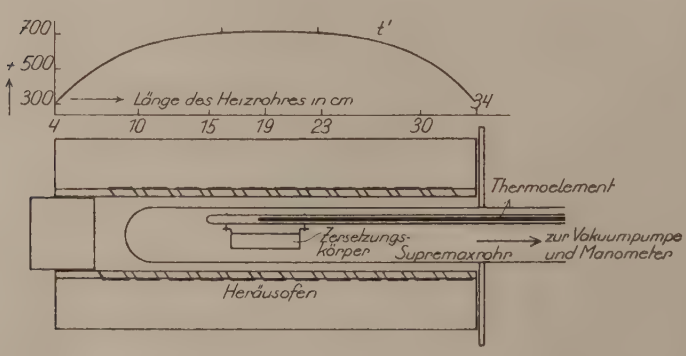


Fig. 1

[3]) Die umfangreichen Voruntersuchungen, die schließlich in dieser Fragestellung mündeten, wurden ausgeführt von: H. Schmeiser (in der automatisch registrierenden Anordnung von S. Škramovský), A. Zörner und F. Owesny.

Präparat B: Ursprünglich wurde ein im Handel befindlicher gemahlener Kalzit verwendet. Unsere Analyse ergab:

Feuchtigkeit	0,53 Proz.
Glühverlust	44,33 „
Kohlendioxyd	41,00 „
Kieselsäure	0,27 „
$(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$	0,16 „
CaO bestimmt als $CaCO_3$	55,08 „
MgO	Spuren

2. Die Versuchsanordnung für die Zersetzung des $CaCO_3$.

In Fig. 1 ist eine schematische Skizze jenes Teiles der Apparatur gegeben, in welchem die eigentliche Zersetzung stattfand. Wie ersichtlich, ist ein Heraeusofen von großer Wärmekapazität über ein Jenaer Supremaxrohr geschoben. In das Supremaxrohr ragt ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement herein, an dessen Schutzrohr aus Pythagorasmasse eine Goldbrücke frei an zwei Platinösen aufgehängt ist, die den Zersetzungskörper enthält. Bei den Vorversuchen wurde an Stelle der Goldbrücke ein Silber-, Platin- bzw. Goldschiffchen verwendet. Das Thermoelement besaß eine temperierte Kaltlötstelle.

Um die Homogenität des Temperaturfeldes innerhalb des Heizrohres zu überprüfen, wurden Messungen durch Verschieben eines Thermoelementes vorgenommen. Die Ergebnisse sind graphisch in der Fig. 1 oben dargestellt. Man ersieht, daß im mittleren Teil über einer Rohrlänge von etwa 7 cm eine vollständige Temperaturkonstanz besteht.

Die Fig. 2 zeigt eine photographische Aufnahme der Apparatur mit zurückgeschobenem Ofen.

Die Fig. 3 zeigt eine photographische Aufnahme der Gesamtapparatur (siehe auch Fig. 7). Diese Anordnung ist prinzipiell die gleiche, wie sie schon früher von Slonim verwendet wurde (siehe Z. Elektrochemie **36**, 144, Fig. 1, 1930).

Nach den im Abschnitt 5 beschriebenen Vorversuchen wurde jedoch eine einfachere Arbeitsweise gewählt, da ja die Kinetik durch die nachfolgenden Schichtenanalysen geklärt werden sollte.

Da das verwendete $CaCO_3$ in pulverförmiger Beschaffenheit vorlag, die durch die Problemstel-

lung bedingten Schichtenanalysen aber ein geometrisch definiertes Volumen forderten, wurden jeweils Metallschiffchen mit dem Kalziumkarbonat gefüllt, deren innere Abmessungen die gleichen waren. Erst später wurde an Stelle des Schiffchens eine Goldbrücke verwendet, indem bei dem Schiffchen die Längswände weggelassen wurden.

Die Fig. 4 stellt eine Photographie der drei verwendeten Schiffchen und der Goldbrücke dar, die alle mit 1,800 g Kalziumkarbonat gefüllt sind. Die Abmessungen ihres lichten Raumes betragen $5 \times 1 \times 1{,}2$ cm.

Das mit a bezeichnete Schiffchen besteht aus reinem Silber und wiegt 26,59 g, das mit b bezeichnete ist aus Platin und wiegt 29,008 g. Das mit c bezeichnete Schiffchen unterscheidet sich von den beiden anderen dadurch, daß eine 1 cm breite, genau an der Grundfläche und den beiden Stirnwandungen anliegende Goldbrücke eingelegt werden kann.

Das jetzt vorhandene Volumen ist das gleiche wie bei den Silber- und Goldschiffchen. Nach Abschluß der Vorversuche wurden aber sämtliche Hauptversuche nur mit der in Fig. 4 mit d bezeichneten Goldbrücke durchgeführt. Das Gewicht des Goldschiffchens betrug 20,64 g, das der Brücke 8,43 g.

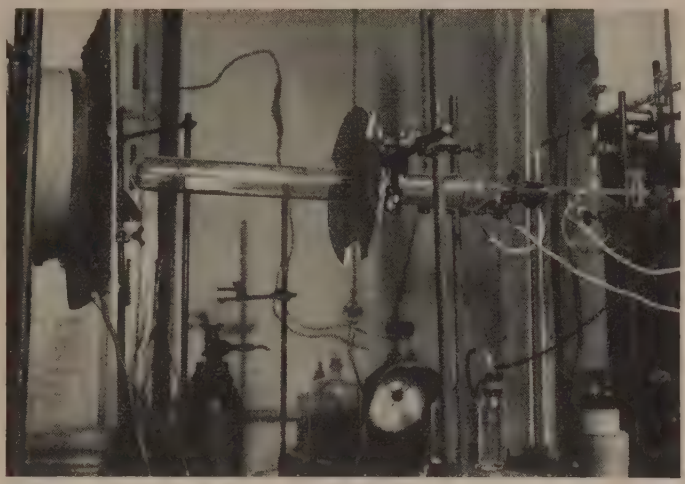


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

3. Die Schneidevorrichtungen.

Nach der im Ofen erfolgten teilweisen Zersetzung des $CaCO_3$ sollte der noch vorhandene Kohlendioxydgehalt in den verschiedenen Schichten des entstandenen Blockes bestimmt werden. Eine grundlegende Voraussetzung hierzu war, daß das Pulver zu einem zusammenhängenden Körper zusammenbackt, der sich in möglichst dünne, geometrisch definierte Schichten zerschneiden läßt. Diese experimentelle Aufgabe

war sehr zeitraubend und bereitete große Schwierigkeiten. Auf Grund einer großen Anzahl von in dieser Richtung gehenden Versuchen haben sich folgende Anordnungen auf das beste bewährt:

I. Vorrichtung zum Schneiden parallel der Grundfläche und der langen Seitenflächen. Diese Vorrichtung ist in der schematischen Fig. 5 als auch auf der Photographie (Fig. 6 mit e bezeichnet) zu sehen und besteht aus einem, mit den Schrauben S_1 und S_2 verstellbaren, massiven Messingrahmen m, der einen Metallblock von der Größe des entstehenden, leicht zusammengebackenen Zersetzungskörpers derart einschließt, daß nur ein geringer Spielraum freibleibt. Durch Heraufschrauben des Rahmens wird ein Hohlraum frei, in den unser Zersetzungskörper hineinpaßt. Durch entsprechendes Herunterschrauben ragt nun eine parallele Schicht von gewünschter Höhe über den Rahmen und kann mit dem Rasiermesser sehr genau abgehoben werden. Dies wird so oft wiederholt, bis der ganze Körper in eine Reihe derartiger analysenbereiter Schichten zerlegt ist.

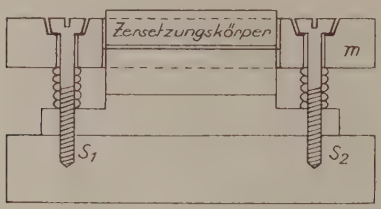


Fig. 5

II. Vorrichtung zum Schneiden senkrecht zur Längsachse. Diese Vorrichtung ist in der Fig. 6 mit f bezeichnet und arbeitet nach dem gleichen Prinzip, nur wird hier die gewünschte Schichte durch Verschieben des Messingblockes erhalten.

Fig. 6

Auf diese Art war es möglich, Schichten bis zu 0,3 mm Dicke zu erhalten. Die Bestimmung des CO_2-Gehaltes jeder gewogenen Schicht erfolgte durch Ermittlung des Glühverlustes im elektrischen Ofen bei 1100° und Auskühlen im trockenen Exsikkator ohne jede Beschickung. Der Platintiegel befand sich vor und nach dem Glühen stets in einem Wägegläschen, das einen besonders tiefen Einschliff aufwies und einen Fehler durch äußere Einflüsse (H_2O und CO_2 der Luft) weitgehend verhinderte.

4. Der Anheizungs- und Abkühlungsvorgang.

Nachdem das mit $CaCO_3$ gefüllte Schiffchen (Brücke) an der immer gleichbleibenden Stelle am Thermoelement aufgehängt war (siehe Fig. 1), evakuierte man die ganze Apparatur und ließ aus einer Kohlendioxydbombe über Schwefelsäure getrocknete Kohlensäure so lange durch den Hahn H_3 (siehe Fig. 7) in die Apparatur einströmen, bis ein Druck von 600 mm herrschte. Schon vorher wurde der Heraeusofen auf etwa 750° C angeheizt und wird nun über das Supremaxrohr geschoben, so daß sich das $CaCO_3$ in der temperaturgleichen Heizzone befindet. Gleichzeitig wird eine Stoppuhr eingeschaltet. Man verfolgte nun am Millivoltmeter den Temperaturanstieg, und die Erfahrung zeigte bei dem jeweils gewählten Temperaturgebiet, daß durch entsprechendes Stellen der Widerstände nach etwa 10 Minuten die gewünschte Temperatur sich eingestellt hatte, ohne daß sie dabei merklich überschritten wurde. Die nächsten 10 Minuten dienten zum Konstanthalten der Temperatur und nach 25 Minuten von Beginn des Darüberschiebens des Ofens an gerechnet wurde der Hahn H_2 (siehe Fig. 7) zur Vakuumpumpe geöffnet. Nach Erreichen eines Druckes von 100 mm Quecksilbersäule wird die Stoppuhr eingeschaltet und die Zersetzung bei der gewünschten Temperatur im Vakuum durchgeführt. Durch sorgfältiges Überwachen des Millivoltmeters konnte man die Versuche innerhalb der durch die Temperaturmessung mit dem Thermoelement bedingten Genauigkeit durchführen. Dieses Vorerhitzen ist infolge des anwesenden Kohlendioxydgases mit keinerlei Zersetzung verbunden, und es wird dabei nur das Feuchtigkeitswasser abgegeben. Dabei tritt jedoch schon jene Verfestigung des $CaCO_3$ ein, die zur Erzielung eines schneidbaren Blockes unbedingt nötig ist. Daß diese Vorerhitzung immer in der definierten Weise vor sich gehen mußte, hatte, abgesehen von der Reproduzierbarkeit, folgende Gründe: Wurde bei Vorerhitzen die Temperatur um etwa 30° über-

schritten, so schrumpfte der Zersetzungskörper merklich ein; wurde die Temperatur von 780° erreicht und längere Zeit hindurch gelassen, so verringerte der entstehende $CaCO_3$-Block bedeutend sein Volumen, verzog sich und verlor seine genau prismatische Form. Wurden dagegen 700° nicht überschritten, so erfolgte wohl auch ein gewisses Setzen des Materials, das sich aber nur in einem unmerklichen Senken der Oberfläche auswirkte, die jedoch vollkommen eben blieb. Begünstigt wird diese Volumverringerung des $CaCO_3$ bei hoher Temperatur durch die geringe Dichte des Pulvers (etwa 0,3), die aber aus später erwähnten Gründen erwünscht war.

Auch der Abkühlungsvorgang wurde nach ganz bestimmten und jedesmal gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt. Wenn die beabsichtigte Dauer des Zersetzungsvorganges abgelaufen war (mit der Stoppuhr gemessen), wurde der Ofen schnell weggezogen und der bereits vorher angelaufene Ventilator sorgte für eine rasche Abkühlung. Die Vakuumpumpe ließ man noch so lange laufen, bis die Temperatur im Supremaxrohr auf etwa 350° gefallen ist. Nach Erreichen der Zimmertemperatur wird von CO_2 und H_2O befreite Luft in die Apparatur einströmen gelassen, das Schiffchen (bzw. die Brücke) herausgenommen und die Gewichtsabnahme des teilweise zersetzten Körpers auf der Waage ermittelt.

5. Qualitative Versuche.

a) Die ersten Versuche betrafen eine Arbeitsweise, wie sie schon von Slonim (loc. cit.) gehandhabt wurde. Zu diesem Zweck bestimmte man das Volumen der Gesamtapparatur.

Diese ist in Fig. 7 schematisch dargestellt. Schon bei der Zusammenstellung wurde darauf Rücksicht genommen, das Volumen des linken Teiles der Apparatur gleich dem des rechten zu machen. Die Symmetrie ist aus der Fig. 7 deutlich ersichtlich.

Die Gefäße V_1 und V_2 haben das ganz gleiche Volumen von 615,34 ccm, das linke Gestänge (bis zu H_2) weist ein Volumen von 32,46 ccm, das rechte ein solches von 34,96 ccm auf. Wenn man nun die ganze Apparatur mit CO_2 füllte, den Druck ablas, hierauf die Gefäße V_1 und V_2 (deren Inhalt ja bekannt war) absperrte, den übrigen Teil der Apparatur vollständig evakuierte und die Hähne so einstellte, daß das gerade zu ermittelnde Volumen mit einem der Gefäße und einem Barometer in Verbindung stand, konnte man dieses jeweils unbekannte Volumen ermitteln, indem man den Hahn zu V_1 bzw. V_2 öffnete und die neue

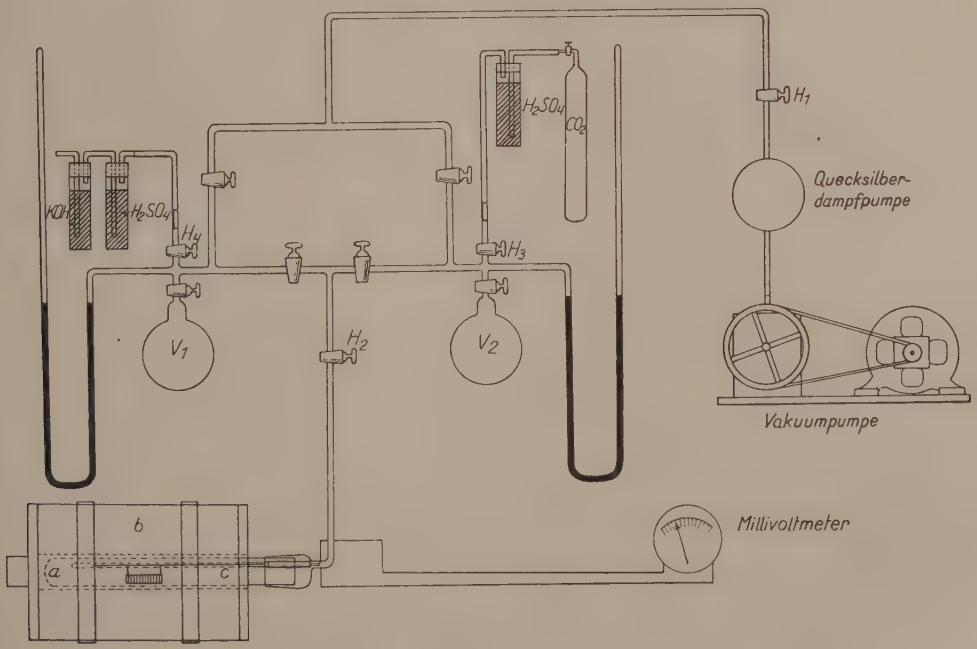


Fig. 7

Druckeinstellung am Barometer ablas. Das unbekannte Volumen berechnet sich aus der Formel

$$V = \frac{p_0 V_0}{p} - \frac{r^2 \pi h}{2},$$

wobei p_0 den ursprünglich abgelesenen Druck; p den Druck nach dem Öffnen von V_1 bzw. V_2; V_0 das Volumen von V_1 bzw. V_2; r den Radius des Barometerrohres; h den Unterschied der beiden Quecksilberniveaus bezeichnet.

Aus 10 Messungen wurde jeweils der Mittelwert genommen. Diese Versuche sollten neben den zu liefernden Zersetzungsblöcken für die nachfolgenden Schichtenanalysen ebenfalls Auskunft über die Zerfallsgeschwindigkeit liefern und vor allem die Möglichkeit geben, die Zersetzung bis zu einer für diesen Versuch erwünschten Kohlendioxydabgabe zu führen. Die bei konstanter Temperatur verlaufende Zersetzung wurde nun so geleitet, daß durch entsprechende Hähnestellung das entstehende Kohlendioxyd einmal in den rechten, einmal in den linken Teil der Apparatur geleitet wurde. Mit der Stoppuhr wurde nun die bis zum jeweiligen Erreichen von 10 mm Druck notwendige Zeit ermittelt. Dann wurde schnell umgeschaltet, wieder die Zeit festgestellt und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis die gewünschte Menge CO_2 abgepumpt war. Entsprechend der geringer werdenden vorhandenen Menge an unzersetztem $CaCO_3$ nahm die Zeit, die zur Erreichung des 10 mm CO_2-Druckes notwendig war, zu.

Die technischen Schwierigkeiten waren aber zu groß, da schon das Konstanthalten der Temperatur die gesamte Aufmerksamkeit erforderte und ein Über- oder Unterschreiten von wenigen Graden vollständig unbrauchbare Ergebnisse ergab. Außerdem konnte nicht im Vakuum gearbeitet werden. Es wurde also diese Arbeitsweise durch die im Abschnitt 4 beschriebene ersetzt.

Die größte Schwierigkeit bildete die Herstellung eines schneidbaren Blockes. Mit dem in Abschnitt 1) angegebenen Präparat B, einem Kalkstein, der nur 41 Proz. Kohlendioxyd, dafür aber größere Mengen Kalkhydrat aufwies, erhielt man, allerdings schwieriger, ebenfalls Körper, deren Oberfläche jedoch erhärtet war, so daß man beim Schneiden mit dem Rasiermesser Druck anwenden mußte. Dabei traten Sprünge auf, und der Block zerbröckelte. Es mußte also der hohe Wassergehalt das Erhärten bewirkt haben, da sonst mit beiden Präparaten die Versuche in der gleichen Art gemacht wurden. Es wurde also für das weitere Arbeiten ausschließlich das Präparat A, Merck'sches Kalziumkarbonat, verwendet.

b) Versuche bezüglich der Wahl eines geeigneten Schiffchenmaterials. Da wir das $CaCO_3$ in Pulverform verwendeten, mußte es in ein Schiffchen gefüllt werden, das sich an der Reaktion nicht beteiligen sollte.

Versuche mit Spezialstählen scheiterten, da die Wände rauh wurden und der entstehende Körper haften blieb. Mit einem aus reinem Silber nahtlos gezogenen Schiffchen wurden zuerst Blöcke erhalten, die gut aus dem Schiffchen herausfielen, aber bis in eine Tiefe von 4 mm durch eingedrungenes Silber dunkel gefärbt waren. Es wurde daher ein an den Kanten mit Feingold gelötetes Platinschiffchen angefertigt, bei welchem jedoch ein Haften des Körpers an der Grundfläche das hauptsächlichste Moment war, weshalb auch dieser Weg verlassen werden mußte. Der Zersetzungsblock fiel überhaupt nur heraus, wenn nach jedem Versuch die Grundfläche mit verschiedenen Poliermitteln feinst geglättet wurde, und auch dann gab es recht oft Bruch- oder eine rauhe, zerfurchte Grundfläche, während die Seitenwände stets glatt blieben. Es scheint dieses Festkleben des Kalziumkarbonats beziehungsweise des entstehenden Kalziumoxyds auf die geringere Korrosionsfestigkeit des Platins gegenüber Basen zurückzuführen zu sein. Dieses Festkleben trat jedoch nicht auf, wenn die Zersetzungstemperatur von 720° überschritten wurde. Dabei stieg jedoch die Zersetzungsgeschwindigkeit so stark an, daß der entstehende Kohlendioxyddruck den Körper aus dem Schiffchen heraushob, so daß er scheinbar gewichtslos in der oberen Hälfte des Schiffchens zu schweben schien und sich nach Beendigung des Versuches durch Kippen leicht herausnehmen ließ. Erst später zeigte es sich, daß durch besonders sorgfältiges Polieren der Grundfläche des Schiffchens das Festkleben manchmal nicht eintrat; dieses mußte aber oft wiederholt werden, da der Boden sehr schnell wieder feinste Unebenheiten aufwies, an denen der Zersetzungskörper wieder haften blieb.

Das schließlich hergestellte Goldschiffchen enthielt schon von vornherein eine Einlage in Form einer Goldbrücke, um den entstehenden Zersetzungskörper auf jeden Fall herauszubekommen, anderseits um auch Versuche unter Hinweglassen der Längswände vornehmen zu können. Der lichte Raum war nach Einlegen der Brücke wieder der gleiche. Aus diesem Schiffchen fiel nach der teilweisen Zersetzung der entstehende $CaCO_3$—CaO-Block leicht durch einfaches Kippen heraus, ohne auch nur in geringstem an den Goldwänden zu haften. Nach etwa 20 Versuchen

mußte dann aber auch hier die goldene Grundfläche der Brücke mit Polierrot geglättet werden. Als sich bei den Vorversuchen herausstellte, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit an der der Wärmestrahlung frei gegenüberliegenden Oberfläche größer ist als an der durch Goldblech abgetrennten Grundfläche, wurden Versuche in der Weise vorgenommen, daß zunächst das Schiffchen mit eingelegter Goldbrücke mit Kalziumkarbonat gefüllt wurde. Durch vorsichtiges Herausheben der Brücke wurden nun die Zersetzungsbedingungen dahin abgeändert, daß die beiden Längsseitenwände aus Goldblech weggelassen werden konnten und der $CaCO_3$-Körper gegen die Strahlung nun an den zwei Längsseiten und an der Oberfläche offen lag (siehe Fig. 4d). Die nun abgegebene Menge CO_2 stieg bei gleichen Bedingungen um etwa 20 Proz.

Sämtliche Hauptversuche wurden daraufhin mit einer Einwaage von 1,800 g unter Verwendung der Goldbrücke durchgeführt.

c) Versuche über die günstigsten Zersetzungsbedingungen. Schon nach einigen Versuchen zeigte es sich, daß das Temperaturgebiet durch die Apparatur eingeschränkt wurde. Bei Temperaturen über 700° war die Leistung der Vakuumpumpe nicht mehr ausreichend, um das gesamte gebildete Kohlendioxyd abzupumpen, außerdem bewirkte die kleinste Temperaturschwankung bereits sehr große Versuchsfehler. Unterhalb 500° wieder trat keine genügende Verfestigung des Materials ein, um einen schneidfähigen Block zu erhalten. Es kam daher hauptsächlich das Temperaturgebiet zwischen 600° und 700° in Frage.

d) Die Einfüllung des $CaCO_3$ in das Schiffchen. Bei den ersten Versuchen (Einwaage 2,20 bzw. 2,0 g) wurde das $CaCO_3$ mit einem Löffel eingefüllt und glattgestrichen. Um auch in dieser Hinsicht die größtmögliche Reproduzierbarkeit und auch gleichartige Schichtung zu erhalten, wurde folgende Arbeitsweise durchgeführt: Verwendet wurde eine möglichst kleine Einwaage, die aus bestimmter Höhe durch ein feinmaschiges Sieb und nachheriges Abheben des Überschusses mit einem Messer in das Schiffchen eingebracht wurde, so daß sich die glatte Oberfläche des $CaCO_3$ in der gleichen Höhe wie der Rand des Schiffchens befand. Es mußte dann nur noch eine Korrektur von einigen Tausendsteln Gramm durchgeführt werden, um die immer gleichbleibende Einwaage von 1,800 g zu erhalten. Die kleine Einwaage sollte die Porosität erhöhen und den Wärmeverbrauch bei der Zersetzung niedriger halten. Die Goldbrücke mit dem aufgesiebten Pulver konnte nur mit größter Vorsicht am Thermoelement an den Platinösen aufgehängt werden, da die geringste schärfere Bewegung das Pulver abrutschen ließ. Zahlreiche Versuche mußten aus diesem Grund wiederholt werden.

Nachfolgend einige Daten über die Reproduzierbarkeit der Zersetzungsversuche im Supremaxrohr:

$t = 700°$, $\tau = 30$ Min., $E = 2{,}000$ g (Platinschiff)

Versuch	Nr. 1	Gewichtsverlust	0,5470 g
„	Nr. 2	„	0,5535 g
„	Nr. 3	„	0,5490 g
„	Nr. 4	„	0,5550 g

$t = 670°$, $\tau = 60$ Min., $E = 2{,}200$ g (Platinschiff)

Versuch	Nr. 1	Gewichtsverlust	0,5779 g
„	Nr. 2	„	0,5788 g
„	Nr. 3	„	0,5832 g
„	Nr. 4	„	0,5794 g

$t = 670°$, $\tau = 60$ Min., $E = 1{,}800$ g (Goldschiff)

Versuch	Nr. 1	Gewichtsverlust	0,5488 g
„	Nr. 2	„	0,5494 g
„	Nr. 3	„	0,5437 g
„	Nr. 4	„	0,5504 g

6. Die Art der Darstellung der Ergebnisse.

Jeder Zersetzungsversuch enthält die Angabe über das Ausgangsmaterial, das verwendete Schiffchen, die Größe der Einwaage = E, die Vorbehandlung vor dem Beginn der Zersetzung, die Zersetzungstemperatur = t, die Zersetzungsdauer = τ (Minuten) und die Art der Schnitte. Schließlich ist noch die Menge CO_2 in Prozenten angegeben, die bei dem Zersetzungsversuch abgegeben wurden.

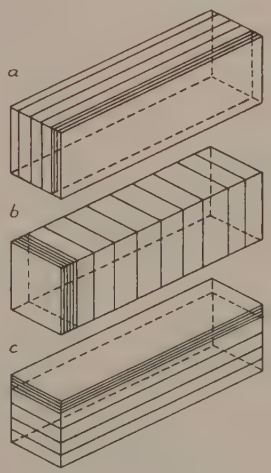


Fig. 8

Wir bezeichnen hierbei als Längsschnitt die in Fig. 8a, als Querschnitt die in Fig. 8b, als Horizontalschnitt die in Fig. 8c gezeichnete Schnittführung.

Die Ergebnisse der jeweiligen Schichtenanalysen nach einer der 3 Schnittarten sind sowohl a) tabellarisch, als auch b) graphisch mitgeteilt.

a) In den Tabellen bedeutet:

Die 1. Kolonne: die fortlaufende Nummer der Schichte (Nummer 1 ist immer eine Randschichte).

Die 2. Kolonne: das Gewicht der Schichte.

Die 3. Kolonne gibt an, wieviel Prozent das Gewicht dieser Schichte von dem Gesamtgewicht des in dem Schiffchen enthaltenen Körpers nach dem Zersetzungsvorgang beträgt.

Die 4. Kolonne gibt an, wieviel die betreffende Schichte an Gewicht (in g) bei dem neuerlichen Erhitzen auf 1100° verliert.

Die 5. Kolonne gibt an, wieviel Prozent des vor dem Zersetzungsvorgang vorhandenen Kohlendioxyds während des Zersetzungsvorganges ausgetrieben wurden.

Die 6. Kolonne erhält man aus den Werten der 5. Kolonne durch Ergänzen auf 100. Sie gibt an, wieviel Prozent Kohlendioxyd nach dem Zersetzungsversuch noch in den einzelnen Schichten enthalten sind.

Es folgt nun ein Beispiel über die Berechnung des Kohlendioxydgehaltes in den einzelnen Schichten nach dem Zersetzungsversuch. Gewicht der Schichte E; Glühverlust *G. V.*

$$\begin{array}{rl} 56{,}09\ \text{g CaO} & \ldots\ldots\ 44{,}12\ \text{g } CO_2 \\ (E - G.V.)\ \text{g CaO} & \ldots\ldots\ x\ \text{g } CO_2 \end{array}$$

$$X = \frac{44{,}12 \cdot (E - G.V.)}{56{,}09} = a\ \text{g } CO_2,$$

$$\begin{array}{rl} a\ \text{g } CO_2 & \ldots\ldots\ 100\ \text{Proz.} \\ G.V.\ \text{g } CO_2 & \ldots\ldots\ Y\ \text{Proz.} \end{array}$$

$$Y = \frac{100 \cdot G.V.}{a};$$

das sind die Gewichtsprozente Kohlendioxyd, die nach dem Zersetzungsversuch noch in der Schicht enthalten waren. Durch Vereinfachen erhält man:

$$Y = \frac{100 \cdot G.V.}{K \cdot (E - G.V.)},\ \text{wobei}\ K = \frac{44{,}12}{56{,}09} = 0{,}7865$$

ist.

b) Für die graphische Darstellung ist in Fig. 9 ein Beispiel gegeben. Diese Figur bezieht sich auf eine Zersetzung, welche mit einer Einwaage von 1,800 g mit ungedeckten Seitenflächen (Goldbrücke) bei 670° und einer Dauer von 60 Minuten durchgeführt wurde, wobei insgesamt 0,6511 g CO_2 abgegeben wurden. Der resultierende Zersetzungskörper wurde durch horizontale Schnitte in 11 Schichten geteilt. Die Gewichte dieser Schnitte sind in der Reihenfolge, wie sie von unten nach oben lagen, auf der Abszisse von links nach rechts aneinandergereiht, wobei das Gesamtgewicht des Körpers gleich 100 gesetzt wurde. Auf der Ordinate ist die Anzahl Prozente CO_2 angegeben, welche in der betreffenden Schichte nach Beendigung des Zersetzungsversuches noch vorhanden waren, wobei die Menge CO_2, die vorhanden wäre, wenn die Schichte noch aus reinem, völlig unzersetztem $CaCO_3$ bestünde, gleich 100 gesetzt wurde. Es ist somit jeder einer Schichte entsprechende Abschnitt auf der Abszisse nach oben durch eine, den CO_2-Gehalt dieser Schichte bezeichnende Horizontale begrenzt. Die kontinuierliche Kurve für die Abhängigkeit des CO_2-Gehaltes der Horizontalabschnitte von deren Abstand von dem Schiffchenboden (Abszisse) ist in der Fig. 9 stark voll ausgezogen; sie ist so konstruiert, daß jedes zu einer bestimmten Schicht gehörende Flächenstück (begrenzt durch den betreffenden Abschnitt auf der Abszisse, die in dem Begrenzungspunkte errichteten Ordinaten und den oberen horizontalen Abschluß) flächengleich ist mit dem gleichen, jedoch nach oben zu durch das zugehörende Kurvenstück begrenzten Streifens. Die bisher durchgeführten Versuche haben uns genötigt, allein schon mit der vorhin beschriebenen Schneidevorrichtung insgesamt über 150 solcher vollständiger Schichtenanalysen nach den verschiedenen Raumrichtungen durchzuführen. Die Analyse nach den Horizontalschnitten ergab immer Kurven mit den gleichen Merkmalen, wie sie die in der Fig. 8 dar-

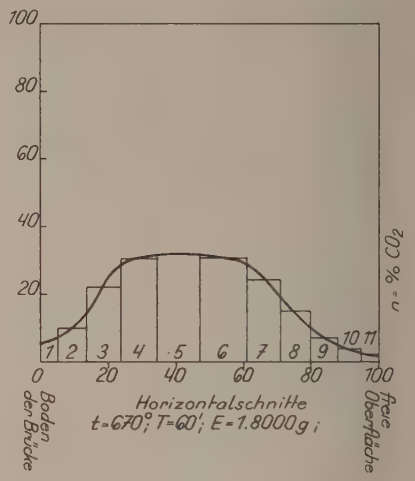


Fig. 9

gestellte Kurve aufweist. Von besonderem Interesse waren die Analysen von möglichst dünnen, der Oberfläche und den angrenzenden Gebieten angehörenden Schichten. Solche mit besonderer Sorgfalt auszuführende Versuche wurden an Schichten vorgenommen, welche nur 1 Proz. des Gewichtes des Gesamtkörpers ausmachten.

7. Vorversuche.

Es folgt nun eine kurze Besprechung der ersten Versuche im Silber-, Platin- und Goldschiffchen, wobei durch Schichtenanalysen in allen drei Richtungen des Prismas ein Bild über die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche als auch im Innern des Körpers erhalten wurde.

Der erste Versuch sollte die Temperaturkonstanz im Ofen nachweisen, in dem ein Block nach der teilweisen Zersetzung in vier möglichst gleich große Teile durch Querschnitte (siehe Abschnitt 6) zerschnitten und in den einzelnen Teilen der Glühverlust bestimmt wurde. Dabei zeigte es sich, daß der linke und rechte einander symmetrische Teil mit ausreichender Genauigkeit den gleichen Glühverlust aufwiesen und auch die beiden mittleren Schnitte untereinander das gleiche Resultat hatten. Es ergab sich also, daß eine Schicht, die sich im gleichen Abstand von der Mitte des Schiffchens befindet, den gleichen Glühverlust aufweist, was die vollständige Homogenität des Temperaturfeldes im Ofen beweist. Auch bei den Längsschnitten fanden wir, wie erwartet, diese Symmetrie, während bei den Horizontalschnitten eine deutliche Abweichung in den symmetrisch zueinander gehörenden Schichten feststellbar war, eine Erscheinung, die auch von meinem Vorgänger Owesny bei seinen Versuchen in einem Goldschiffchen festgestellt wurde, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit im oberen Teil, der also direkt der Strahlung ausgesetzt ist, eine deutlich größere ist als an der Grundfläche, die durch das Goldblech abgeschlossen ist.

Nachstehend bringen wir das Ergebnis des oben beschriebenen Versuches in Tabellenform, wie es in Abschnitt 6 angegeben ist.

Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Silberschiffchen.
E = 2,200 g.
25 Minuten Vorerhitzung bei 600 mm Kohlensäuredruck.
Zersetzungstemperatur $t = 670°$.
Zersetzungsdauer $\tau = 60$ Minuten.
Art der Schnitte: Querschnitte.

Tabelle (siehe Abschnitt 6).

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,3606	23,04	0,0767	51,71	48,29
2	0,4290	27,54	0,0972	48,00	52,00
3	0,4149	26,51	0,0942	48,42	51,58
4	0,3602	23,01	0,0749	52,70	47,30

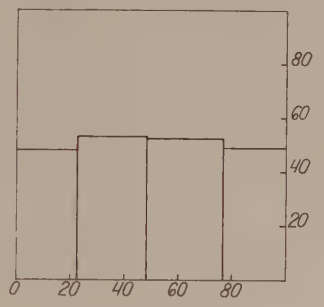


Fig. 10

Die einander entsprechenden Schichten (1 und 4 bzw. 2 und 3) weisen also die annähernd gleiche Menge nach der Reaktion zurückgebliebenen Kohlendioxyds auf.

Die weiteren Schichtenanalysen erfolgten zunächst im Goldschiffchen mit eingelegter Brücke jeweils für die Temperatur von 670° und bei einer Einwaage von 1,800 g für zwei verschiedene Zeiten (30 Minuten und 60 Minuten). Es wurden Längs-, Quer- und Horizontalschnitte (siehe Abschnitt 6) durchgeführt und die dabei erhaltenen Resultate legten die Grundlage für die weitere Arbeit, da ihre Reproduzierbarkeit hoffen ließ, auf dieser Grundlage über die Kinetik genaue Aussagen machen zu können.

Es folgen nun die Ergebnisse sowohl tabellarisch als auch graphisch. Diese Diagramme sind auf Millimeterpapier festgehalten. Auf der Ordinate ist die Menge Kohlendioxyd in Gewichtsprozenten aufgetragen, die nach dem Zersetzungsversuch noch in den einzelnen Schichten enthalten war. Wenn man nun diese Geschwindigkeitskurven in ein Koordinatensystem für verschiedene Zersetzungszeiten bei konstanter Temperatur und konstanter Einwaage einzeichnet, so erhält man ein übersichtliches Bild über den Fortschritt der Reaktion im Zersetzungskörper.

I. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Goldschiffchen mit Brücke.
E = 1,800 g.
25 Minuten Vorerhitzung bei 600 mm Kohlensäuredruck.
Zersetzungstemperatur $t = 670°$.

Zersetzungsdauer $\tau = 30$ Minuten.
Art des Schnittes: Längsschnitte.
Gesamtabgabe an CO_2: 0,2932 g = 36,93 Proz.

Tabelle I. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist in der Fig. 11 mit A_1 bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0651	4,32	0,0148	62,60	37,40
2	0,0830	5,51	0,0258	42,62	57,38
3	0,1500	9,98	0,0508	34,89	65,11
4	0,1962	13,03	0,0695	30,57	69,43
5	0,2021	13,42	0,0728	28,42	71,58
6	0,2018	13,40	0,0727	28,41	71,59
7	0,1540	10,22	0,0554	28,60	71,40
8	0,4536	30,83	0,1454	39,80	61,20

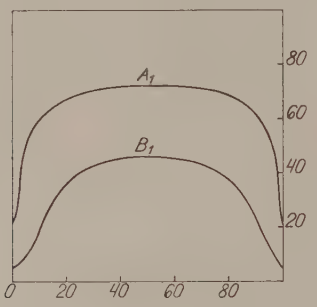


Fig. 11

Tabelle II. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist in der Fig. 11 mit B_1 bezeichnet.
Zersetzungsbedingungen wie bei Tabelle I. Zersetzungsdauer dagegen: 60 Minuten. — Gesamtabgabe an CO_2: 66,74 Proz.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0488	3,88	0,0016	95,69	4,31
2	0,0274	2,18	0,0024	87,79	12,21
3	0,1617	12,87	0,0344	65,65	34,35
4	0,1214	9,68	0,0311	56,22	43,78
5	0,1272	10,14	0,0352	51,47	48,53
6	0,1883	15,01	0,0536	49,45	50,55
7	0,1301	10,37	0,0350	51,21	48,79
8	0,1342	10,70	0,0362	53,33	46,67
9	0,1396	11,13	0,0341	58,91	41,09
10	0,0735	5,86	0,0159	64,34	35,66
11	0,1118	8,88	0,0098	87,80	12,20

II. Schichtenanalysen von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Goldschiffchen mit Brücke.
$E = 1{,}800$ g.

25 Minuten Vorerhitzung bei 600 mm Kohlensäuredruck.

Zersetzungstemperatur $t = 670^0$.
Zersetzungsdauer $\tau = 30$ Minuten.
Art der Schnitte: Querschnitte.
Gesamtabgabe an CO_2: 37,15 Proz.

Tabelle III. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist in der Fig. 12 mit A_2 bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0249	1,66	0,0051	67,26	32,74
2	0,0323	2,22			
3	0,0725	4,82	0,0240	37,08	62,92
4	0,1799	11,95	0,0695	34,67	65,33
5	0,1330	8,83	0,0452	34,55	65,45
6	0,1034	6,87	0,0356	33,25	66,75
7	0,2470	16,42	0,0852	33,05	66,95

Tabelle IV. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist in der Fig. 12 mit B_2 bezeichnet.
Zersetzungsbedingungen wie bei Tabelle III. Zersetzungsdauer dagegen: 60 Minuten. — Gesamtabgabe an CO_2: 69,43 Proz.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0935	7,49	0,0118	81,64	18,36
2	0,1851	14,83	0,0379	67,27	32,73
3	0,2709	21,71	0,0590	64,60	35,40
4	0,2688	21,05	0,0588	64,50	35,50
5	0,1904	15,26	0,0408	67,50	32,50
6	0,2394	19,18	0,0436	71,69	28,31

Zur Vervollständigung der 2. Schichtenanalyse, Tabelle IV, wurde für dieselben Bedingungen eine Kontrollanalyse gemacht, um durch dünnere Randschnitte das Diagramm zu vervollständigen.

Tabelle IVa.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0273	2,24	0,0012	94,16	5,84
2	0,0363	2,98	0,0044	82,46	17,54
3	0,0400	3,28	0,0080	68,22	31,78
4	0,0434	3,54	0,0079	66,74	33,26

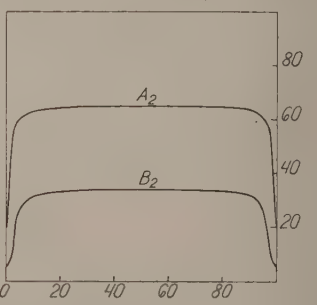


Fig. 12 (entspricht Tabelle Nr. III und IV).

Wie man aus den Tabellen I, II, III und IV entnehmen kann, wurden einige dieser Schichtenanalysen nur bis zur Mitte des Blockes ausgeführt, da ja Vorversuche ergeben hatten, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit in den auf der anderen Seite befindlichen symmetrischen Schichten die gleiche ist. Es sei hier noch bemerkt, daß bei diesen ersten vier Versuchen die Randschichten nicht so dünn und zahlreich geschnitten wurden

wie bei den Hauptversuchen. Hier war es daher nur mit angenäherter Genauigkeit möglich, den Schnitt der jeweiligen Kurve mit den beiden Ordinaten anzugeben. Bei den Hauptversuchen wurde dieser Punkt für die oben gelegenen Randschichten durch Kontrollanalysen dünnster Oberflächenschnitte ermittelt.

III. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Goldschiffchen mit Brücke.

$E = 1{,}800$ g.

25 Minuten Vorerhitzung bei 600 mm Kohlensäuredruck.

Zersetzungstemperatur $t = 670^0$.

Zersetzungsdauer $\tau = 30$ Minuten.

Art der Schnitte: Horizontalschnitte.

Gesamtabgabe an CO_2: 38,54 Proz.

Tabelle V. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist in der Fig. 13 mit A_3 bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0430	2,87	0,0092	65,40	34,60
2	0,0862	5,76	0,0283	37,86	62,14
3	0,0943	6,30	0,0340	28,37	71,63
4	0,1322	8,82	0,0493	24,35	75,65
5	0,1422	9,48	0,0538	22,63	77,37
6	0,1737	11,60	0,0668	20,96	79,04
7	0,1333	8,89	0,0507	21,96	78,04
8	0,1680	11,21	0,0627	24,31	75,69
9	0,1155	7,71	0,0420	27,35	72,65
10	0,1305	8,71	0,0450	31,42	68,58
11	0,0745	4,97	0,0247	36,96	63,04
12	0,0688	4,59	0,0185	53,24	46,76
13	0,1388	9,26	0,0187	80,18	19,82

Mit Nr. 13 ist die oberste Schicht bezeichnet.

Tabelle VI. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist in der Fig. 13 mit B_3 bezeichnet.

Zersetzungsbedingungen wie bei Tabelle V. Zersetzungsdauer dagegen 60 Minuten. — Gesamtabgabe an CO_2: 68,47 Proz.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0694	5,58	0,0052	89,71	10,29
2	0,1388	11,16	0,0292	66,13	33,87
3	0,1405	11,30	0,0387	51,67	48,33
4	0,1486	11,96	0,0421	49,75	50,25
5	0,2268	18,25	0,0630	51,10	48,90
6	0,2078	16,72	0,0519	57,68	42,32
7	0,1274	10,25	0,0214	74,33	25,67
8	0,0850	6,84	0,0046	92,73	7,27
9	0,0988	7,95	0,0037	95,06	4,94

Mit Nr. 9 ist die oberste Schichte bezeichnet; in der Fig. 13 auf der linken Seite des Diagramms.

Zur Vervollständigung der Tabelle VI wurden für dieselben Bedingungen Kontrollanalysen gemacht, um besonders die Reaktionsgeschwindigkeit in der Oberfläche, die nicht von Goldblech begrenzt ist, festzustellen.

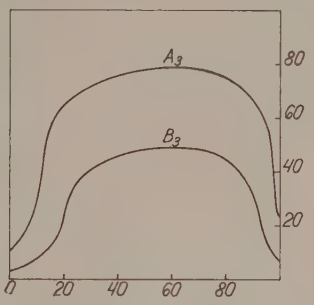


Fig. 13 (entspricht Tabelle Nr. V und VI).

Tabelle VIa.

Schicht 1 bedeutet in diesem Fall die oberste Schicht des Zersetzungskörpers.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0758	5,90	0,0024	95,84	4.16

Tabelle VIb.

Bedingungen wie bei VIa.

1	0,0952	7,60	kein Resultat erhalten		
2	0,0510	4,08	0,0026	93,10	6,90
3	0,0567	4,53	0,0039	91,61	9,39

Tabelle VIc.

Hier bedeutet Schicht 1 die unterste Schicht.

1	0,0644	5,09	0,0044	90,78	9,32
2	0,0852	4,35	0,0174	67,38	32,62
3	0,0588	4,63	0,0148	56,46	43,54

Ein weiterer Versuch zeigte, daß es sich als vorteilhaft erweisen würde, eine geringe Änderung in der Versuchsanordnung zu treffen. Statt das Kalziumkarbonat im Goldschiffchen zu erhitzen, wurde dieses jetzt auf jene Goldbrücke getan, die auch schon vorher im Goldschiffchen ruhte. Man füllte das Goldschiffchen mit der eingelegten Brücke wie vorher durch Einsieben und Abheben des überschüssigen Kalziumkarbonats mit dem Messer, hob dann aber die Goldbrücke vorsichtig heraus und hängte sie an die gleiche Stelle am Schutzrohr des Thermoelements auf wie früher das Schiffchen. Jetzt sind nur noch die beiden kleinen Seitenflächen und die Grundflächen des Kalziumkarbonatkörpers von Goldblech begrenzt. Angeregt wurde dies durch die Tatsache, daß die Kohlendioxydabgabe an der oberen Fläche, die der Wärmestrahlung frei zugänglich ist, deutlich größer ist als an den von dem Goldblech begrenzten Flächen. Bei 670^0 wurden bei einer Einwaage von 1,800 g nach 60 Minuten beim Erhitzen im Goldschiffchen ca. 0,55 g Kohlendioxyd abgegeben, beim Erhitzen auf der Goldbrücke waren es 0,65 g, also etwa 20 Proz. mehr. Aus technischen Gründen war es leider ganz unmöglich, auch die restlichen drei Goldflächen auszulassen.

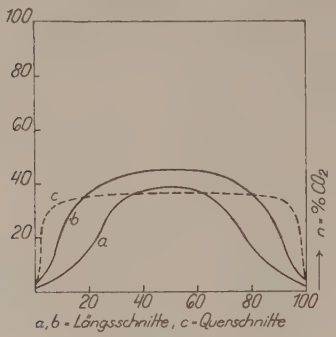


Fig. 14

In der Fig. 14 sind die beiden mit a und b bezeichneten Kurven ein deutliches Beispiel für den Einfluß der seitlichen Goldwände bei der Zersetzung. Beide Versuche sind unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt worden, die Kurve b stammt von einer Zersetzung im Goldschiffchen mit eingelegter Brücke, die Kurve a charakterisiert einen Versuch, in dem das vorgenannte Goldschiffchen durch die Goldbrücke ersetzt ist. Die Kurve c ist bei einem Versuch entstanden, der in der gleichen Weise wie der auf die Kurve b bezügliche Versuch durchgeführt wurde, nur daß hier die Analyse der Querschichten vorgenommen wurde.

Die nun nachfolgend beschriebenen Versuche werden als Hauptversuche bezeichnet. Dabei wurde nur die Goldbrücke verwendet, die Einwaage an $CaCO_3$ betrug stets 1,800 g, während einmal die Zeit, das andere Mal die Versuchstemperatur variiert wurde. Der Körper hatte stets die gleiche definierte geometrische Form wie bei den Versuchen im Schiffchen. Eine Änderung trat jedoch darin ein, daß nur noch Horizontalschnitte ausgeführt wurden, wobei die oberste Schicht die Nr. 1 erhielt, die nach unten nächstfolgende die Nr. 2 usf.

8. Hauptversuche.

I. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Goldbrücke.
$E = 1{,}800$ g.

25 Minuten Vorerhitzung bei 600 mm Kohlensäuredruck.

Zersetzungstemperatur $t = 630°$.
Zersetzungsdauer $\tau = 30$ Minuten.
Art der Schnitte: Horizontalschnitte.
Gesamtabgabe an CO_2: 13,95 Proz.

Tabelle VII. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die oberste in Fig. 15 und mit 30′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0366	2,17	0,0095	55,44	44,56
2	0,0664	3,94	0,0237	29,44	70,56
3	0,0879	5,21	0,0348	16,70	83,30
4	0,1551	9,20	0,0626	15,76	84,24
5	0,2500	14,84	0,1012	13,54	86,46
6	0,2726	16,18	0,1117	11,80	88,20
7	0,2508	14,89	0,1040	9,94	90,06
8	0,2428	14,41	0,1004	10,36	89,64
9	0,1638	9,72	0,0677	10,44	89,56
10	0,1591	9,44	0,0637	15,12	84,88

Tabelle VIIa. Kontrollanalyse der Oberflächenschichten.

Bedingungen wie für Tabelle VII.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0266	1,58	0,0060	54,05	45,95
2	0,0537	3,18	0,0188	31,52	68,48
3	0,0758	4,49	0,0281	25,11	74,89

II. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Zersetzungsbedingungen wie bei Nr. I.
Zersetzungsdauer τ dagegen 60 Minuten.
Gesamtabgabe an CO_2: 28,61 Proz.

Tabelle VIII. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die mittlere in Fig. 15 und mit 60′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0735	4,66	0,0143	69,28	30,72
2	0,1164	7,39	0,0355	44,22	55,78
3	0,1988	12,60	0,0691	32,27	67,73
4	0,2626	16,66	0,0778	24,55	75,45
5	0,4202	26,66	0,1598	21,92	78,08
6	0,1834	11,63	0,0705	20,70	79,30
7	0,3211	20,37	0,1200	27,71	72,29

Tabelle VIIIa. Kontrollanalyse der Oberflächenschichten.

Bedingungen wie für Tabelle VIII.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0144	0,91	0,0018	84,10	15,90
2	0,0561	3,56	0,0123	64,30	35,70
3	0,0652	4,13	0,0182	50,76	49,24

IV. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Zersetzungsbedingungen wie bei Nr. I.
Zersetzungsdauer τ dagegen 120 Minuten.
Gesamtabgabe an CO_2: 49,20 Proz.

Tabelle IX. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die unterste in Fig. 15 und mit 120′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0175	1,24	0,0004	97,04	2,96
2	0,0490	3,47	0,0048	86,20	13,80
3	0,0314	2,22	0,0055	73,00	27,00
4	0,0917	6,50	0,0206	63,17	36,83
5	0,2983	21,17	0,0863	48,25	51,75
6	0,1636	11,62	0,0504	43,40	56,60
7	0,1263	8,95	0,0404	40,20	59,80
8	0,1284	9,15	0,0407	41,00	59,00
Letzte Schichte	0,1560	11,06	0,0450	48,47	51,53

IV. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Goldbrücke.
$E = 1{,}800$ g.

25 Minuten Vorerhitzung bei 600 mm Kohlensäuredruck.

Zersetzungstemperatur $t = 670^0$.
Zersetzungsdauer $\tau = 7{,}5$ Minuten.
Art der Schnitte: Horizontalschnitte.
Gesamtabgabe an CO_2: 10,64 Proz.

Tabelle X. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die oberste in Fig. 16 und mit 7,5′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0466	2,72	0,0154	37,25	62,75
2	0,0532	3,10	0,0194	27,03	72,97
3	0,0903	5,27	0,0367	12,95	87,05
4	0,1373	8,02	0,0563	11,64	88,36
5	0,1811	10,58	0,0746	11,66	88,34
6	0,2351	13,73	0,0982	8,81	91,19
7	0,2977	17,39	0,1241	9,12	90,88
8	0,1989	11,62	0,0828	9,40	90,60
9	0,1554	9,07	0,0648	9,10	90,90
10	0,3167	18,50	0,1317	9,50	90,50

Tabelle Xa. Kontrollanalyse der Oberflächenschichten.

Bedingungen wie für Tabelle X.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0382	2,22	0,0125	38,16	61,84
2	0,0470	2,73	0,0172	26,70	73,30
3	0,0738	4,29	0,0302	12,00	88,00

V. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Zersetzungsbedingungen wie bei Nr. IV.
Zersetzungsdauer τ dagegen 15 Minuten.
Gesamtabgabe an CO_2: 23,09 Proz.

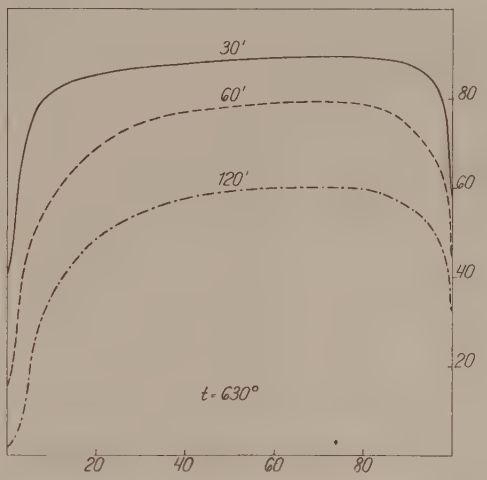


Fig. 15. Graphische Darstellung der Schichtenanalysen Nr. I, II, III. Den Schnittpunkten auf der linken Ordinate entspricht die freiliegende Oberflächenschichte.

Tabelle XI. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die zweite von oben in Fig. 16 und mit 15′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0492	3,05	0,0100	67,57	32,43
2	0,0819	5,09	0,0277	35,03	64,97
3	0,0816	5,07	0,0296	27,63	72,37
4	0,1376	8,56	0,0522	22,29	77,71
5	0,1758	10,94	0,0691	17,67	82,33
6	0,1851	11,52	0,0727	17,76	82,24
7	0,1895	11,79	0,0739	18,72	81,28
8	0,1816	11,30	0,0718	17,15	82,85
9	0,1399	8,70	0,0552	17,14	82,86
10	0,1040	6,47	0,0408	17,94	82,06
11	0,0770	4,79	0,0300	18,90	81,10
12	0,2032	12,65	0,0758	24,36	75,64

Tabelle XIa. Kontrollanalyse der Oberflächenschichten.

Bedingungen wie für Tabelle XI.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0208	1,29	0,0035	74,27	25,73
2	0,0426	2,64	0,0116	52,43	47,57
3	0,0815	5,06	0,0260	40,50	59,50

VI. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Zersetzungsbedingungen wie bei Nr. IV.
Zersetzungsdauer dagegen $\tau = 22{,}5$ Minuten.
Gesamtabgabe an CO_2: 34,47 Proz.

Tabelle XII. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die dritte von oben in Fig. 16 und mit 22,5′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0260	1,71	0,0019	89,98	10,02
2	0,0682	4,49	0,0128	70,41	29,59
3	0,0786	5,18	0,0226	48,69	51,31
4	0,1695	11,18	0,0568	35,92	64,08
5	0,2188	14,43	0,0780	29,27	70,73
6	0,2854	18,82	0,1056	25,33	74,67
7	0,1532	10,10	0,0572	24,25	75,75
8	0,1642	10,83	0,0607	25,44	74,56
9	0,3530	23,28	0,1230	32,01	67,99

Tabelle XIIa. Kontrollanalyse der Oberflächenschichten.
Bedingungen wie für Tabelle XII.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0115	0,76	0,0009	89,30	10,70
2	0,0302	1,98	0,0031	85,46	14,54

VII. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.
Zersetzungsbedingungen wie bei Nr. IV.
Zersetzungsdauer dagegen $\tau = 30$ Minuten.
Gesamtabgabe an CO_2: 46,30 Proz.

Tabelle XIII. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die vierte von oben in Fig. 16 und mit 30′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0298	2,09	0,0010	95,59	4,41
2	0,0704	4,95	0,0077	84,39	15,61
3	0,0698	4,91	0,0164	61,27	38,73
4	0,1205	8,48	0,0342	49,62	50,38
5	0,1344	9,46	0,0429	40,38	59,62
6	0,1666	11,73	0,0553	37,05	62,95
7	0,1348	9,48	0,0465	33,05	66,95
8	0,1267	8,91	0,0449	30,22	69,78
9	0,1883	13,25	0,0634	35,49	64,51
10	0,1361	9,60	0,0456	36,00	64,00
11	0,2436	17,14	0,0690	49,76	50,24

VIII. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.
Zersetzungsbedingungen wie bei Nr. IV.
Zersetzungsdauer τ dagegen 60 Minuten.
Gesamtabgabe an CO_2: 83,10 Proz.

Tabelle XIV. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die unterste in Fig. 16 und mit 60′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,1103	9,50	0,0032	96,21	3,79
2	0,0327	3,10	0,0011	95,64	4,36
3	0,0932	8,12	0,0049	92,94	7,06
4	0,1011	8,81	0,0108	84,79	15,21
5	0,1212	10,57	0,0196	75,47	24,53
6	0,1525	13,31	0,0295	69,51	30,49
7	0,1521	13,26	0,0301	68,63	31,37
8	0,1188	10,36	0,0231	69,32	30,68
9	0,1156	10,08	0,0173	77,62	22,38
10	0,0960	8,37	0,0071	89,85	10,15
11	0,0536	5,24	0,0027	93,26	6,74

Tabelle XIVa. Kontrollanalyse der Oberflächenschichten.
Bedingungen wie für Tabelle XIV.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0522	4,55	0,0008	98,06	1,94

Es folgt nun die Fig. 16, welche die graphische Darstellung der Schichtenanalysen Nr. IV bis VIII darstellt.

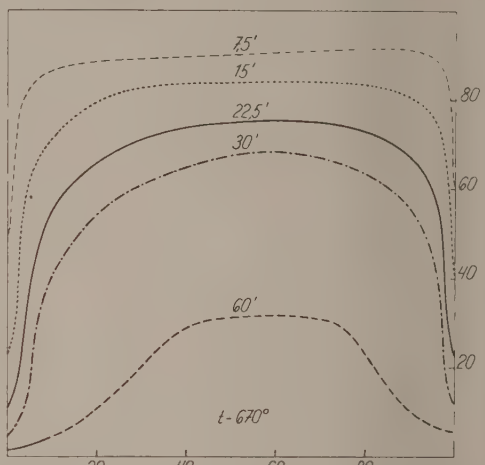


Fig. 16. Graphische Darstellung der Schichtenanalysen IV, V, VI, VII, VIII. Den Schnittpunkten auf der linken Ordinate entspricht die freiliegende Oberflächenschichte.

IX. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.
Goldbrücke.
$E = 1{,}800$ g.
25 Minuten Vorerhitzung bei 600 mm Kohlensäuredruck.
Zersetzungstemperatur $t = 700°$.
Zersetzungsdauer $\tau = 5$ Minuten.
Art der Schnitte: Horizontalschnitte.
Gesamtabgabe an CO_2: 15,71 Proz.

Tabelle XV. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die oberste in Fig. 17 und mit 5′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0176	1,06	0,0036	67,31	32,69
2	0,0473	2,82	0,0122	55,90	44,10
3	0,0816	4,87	0,0302	25,30	74,70
4	0,0854	5,09	0,0335	17,94	82,06
5	0,1007	6,01	0,0400	16,22	83,78
6	0,2835	16,90	0,1142	14,24	85,76
7	0,1542	9,20	0,0624	13,60	86,40
8	0,0976	5,77	0,0424	13,49	86,51
9	0,1047	6,19	0,0397	12,90	87,10

Von den weiteren Schichten fehlt die Analyse, da für sie nur geringes Interesse bestand.

X. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Zersetzungsbedingungen wie bei Nr. IX. Zersetzungsdauer τ dagegen 10 Minuten. Gesamtabgabe an CO_2: 33,87 Proz.

Tabelle XVI. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die mittlere in Fig. 17 und mit 10′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,1842	12,10	0,0444	63,00	37,00
2	0,1373	9,03	0,0488	29,90	70,10
3	0,2751	18,10	0,1011	26,14	73,86
4	0,2767	18,25	0,1022	25,59	74,41
5	0,1959	12,89	0,0728	24,90	75,10
6	0,2000	13,10	0,0740	25,34	74,66
7	0,2038	13,41	0,0719	30,70	69,30
8	0,0472	3,10	0,0107	62,73	37,27

Tabelle XVIa. Schichtenanalyse der Oberflächenschichten (Kontrollanalyse). Bedingungen wie für Tabelle XVI.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0192	1,26	0,0015	89,21	10,79
2	0,0577	3,77	0,0063	84,42	15,58

XI. Schichtenanalyse von Merck'schem Kalziumkarbonat.

Zersetzungsbedingungen wie bei Nr. IX. Zersetzungsdauer τ dagegen 15 Minuten. Gesamtabgabe an CO_2: 51,37 Proz.

Tabelle XVII. Die dieser Tabelle entsprechende Kurve ist die unterste in Fig. 17 und mit 15′ bezeichnet.

	g	Proz.	g	Proz.	Proz.
1	0,0144	1,04	0,0003	97,30	2,70
2	0,0354	2,54	0,0008	95,90	4,10
3	0,0568	4,08	0,0029	93,16	6,84
4	0,1140	8,19	0,0260	62,44	37,56
5	0,1737	12,48	0,0536	43,23	56,77
6	0,2500	17,96	0,0820	37,95	62,05
7	0,2839	20,40	0,0940	37,10	62,90

Von den weiteren Schichten fehlt die Analyse, da für sie nur geringes Interesse bestand. Wie schon aus den letzten 11 Schichtenanalysen, beziehungsweise aus den Tabellen darüber hervorgeht, wurden für mehrere Versuche Kontrollanalysen der Oberflächenschichten gemacht, um den Schnittpunkt der Kurve in der graphischen Darstellung mit der Ordinate möglichst genau festzustellen. Anderseits wurden die unteren Schichten zum Teil recht dick geschnitten, zum Teil deren Analyse überhaupt vernachlässigt, da ja die unterste Schicht von einem Goldblech begrenzt war, und die Zersetzung vor allem an der freien Oberfläche untersucht wurde. Es ist also der Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinate (in den Fig. 15, 16 und 17 auf der linken Seite) nach den Erfahrungen aus der großen Anzahl von Analysen eingezeichnet.

Nachstehend folgt Fig. 17 mit der graphischen Darstellung für die Temperatur von 700°.

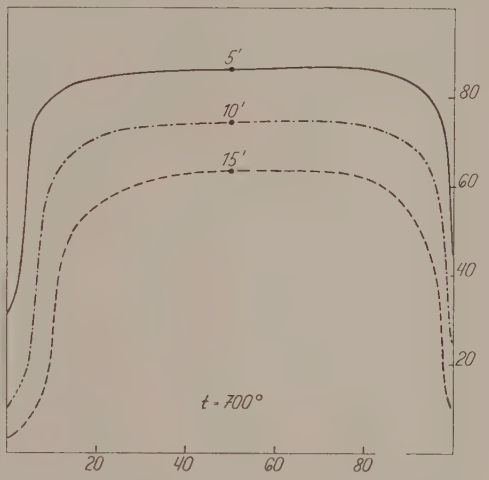


Fig. 17. Graphische Darstellung der Schichtenanalysen Nr. IX, X, XI. (Den Schnittpunkten auf der linken Ordinate entspricht die frei liegende Oberflächenschichte.)

9. Feststellung der Reaktionsordnung und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.

Den Fig. 9—17 kann man entnehmen, daß der Zerfall des Kalziumkarbonats an verschiedenen Stellen des Körpers mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich geht. Die Zerfallsgeschwindigkeit der an der Oberfläche des Gesamtkörpers liegenden Moleküle ist am größten; sie nimmt mit der Entfernung der Moleküle von der Oberfläche ab. Von einer bestimmten, nicht allzugroßen Entfernung von der Oberfläche an wird dieser Einfluß der räumlichen Lagerung gering; innerhalb eines inneren, räumlich zunächst verhältnismäßig ausgedehnten Kernes verhalten sich die Moleküle in bezug auf die Zerfallskinetik untereinander gleich. Der Bereich, in welchem dieses untereinander gleichartige Verhalten der Innenmoleküle zutrifft, erfährt in dem Maße, als der Gesamtzerfall fortschreitet, eine in der Richtung von der Oberfläche gegen die Mitte zunehmende Verkleinerung (vgl. z. B. in Fig. 16 die Verkleinerung des angenähert horizontalen Mittel-

stückes der Kurven mit der fortschreitenden Reaktionsdauer).

Bei einer solchen Sachlage wäre es irrig, die kinetischen Gesetzmäßigkeiten an Hand von Analysen, welche den Gesamtkörper zum Gegenstand haben, feststellen zu wollen. Es ist zumindest notwendig, einen Unterschied zwischen den in der oder nahe an der Oberfläche liegenden Molekülen einerseits und den im Kern liegenden Molekülen anderseits zu machen. An Hand der Fig. 16 stellt man fest, daß für die dort bei 670° ausgeführten Versuchsreihen für die oberste Schicht (= freie, nach oben gekehrte Oberfläche) nach einer Zerfallsdauer.

$\tau = 7{,}5,\ 15{,}00,\ 22{,}5$ und 30 Minuten,

der Prozentsatz des noch vorhandenen CO_2

$n = 48,\ 23,\ 10$ und 3

ist, wobei der ursprüngliche, also zur Zeit $\tau = 0$ vorhandene CO_2-Gehalt $= n_0 = 100$ gesetzt ist.

Für die Temperatur $t = 630°$ betragen die entsprechenden Werte für:

$\tau = 30,\ 60$ und 120 Minuten,

$n = 41,\ 15$ und 2 Proz. CO_2;

für die Temperatur $t = 700°$ erhalten wir die entsprechenden Werte aus der Fig. 16, und zwar entspricht einem

$\tau = 5,\ 10$ und 15 Minuten

ein $n = 31,\ 9$ und 2,5 Proz. CO_2.

Es folgen nun die gleichen Aufgaben für die Mittelschichte, erhalten durchHorizontalschnitte. (Entnommen den Diagrammen in den Fig. 14, 15, 16 für den Wert 50 auf der Abszisse.)

$t = 630°$		$t = 670°$		$t = 700°$	
τ	n	τ	n	τ	n
30 Min.	89 %	7,5 Min.	90,5 %	5 Min.	86,5 %
60 Min.	78 %	15,0 Min.	83 %	10 Min.	74,5 %
120 Min.	59 %	22,5 Min.	75 %	15 Min.	63 %
		30 Min.	67,5 %		
		60 Min.	31,5 %		

Weiters folgt eine Zusammenstellung der Gesamtabgabe von CO_2 für die Temperaturen $t = 630°$, 670° und 700°.

$t = 630°$		$t = 670°$		$t = 700°$	
τ	n	τ	n	τ	n
30 Min.	86,05 %	7,5 Min.	89,36 %	5 Min.	84,29 %
60 Min.	71,39 %	15 Min.	76,91 %	10 Min.	66,13 %
120 Min.	50,80 %	22,5 Min.	65,53 %	15 Min.	48,63 %
		30 Min.	53,70 %		
		60 Min.	16,90 %		

Je nach der Reaktionsordnung, nach welcher der Zerfallsvorgang abläuft, ist zwischen τ und n eine der folgenden Relationen zuständig:

für die 0. Ordnung:

$$\tau = \frac{1}{k_0} \cdot (n_0 - n),$$

für die $^1/_3$. Ordnung:

$$\tau = \frac{3}{2k'} \cdot (n_0^{1/3} - n^{1/3}),$$

für die $^2/_3$. Ordnung:

$$\tau = \frac{3}{k''} \cdot (n_0^{1/3} - n^{1/3}),$$

und für die 1. Ordnung:

$$\tau = \frac{2{,}3026}{k_1} \cdot (\log n_0 - \log n),$$

hierbei bedeuten k_0 bzw. k', k'' und k_1 die zugehörigen „Geschwindigkeitskonstanten".

Zwecks Feststellung der zuständigen Reaktionsordnung ist in dem oberen mittleren Feld der Fig. 18 auf der Abszisse die seit Reaktionsbeginn verstrichene Zeit τ (Sekunden) und auf der Ordinate die Werte $(n_0 - n)$ aufgetragen; auf diese Weise resultiert die stark gestrichelte, mit 0 bezeichnete, nach oben gekrümmte Kurve. Trägt man auf der Ordinate in einem für einen Vergleich geeigneten Maßstab (in der Figur nicht eingezeichnet) die Werte $(n_0^{1/3} - n^{1/3})$ bzw. $(n_0^{1/3} - n^{1/3})$ bzw. $(\log n_0 - \log n)$, so resultieren die schwach voll ausgezogene bzw. schwach gestrichelte, mit $^1/_3$ bzw. $^2/_3$, und die stark voll ausgezogene, mit 1 bezeichnete Kurve. Nur die letztere zeigt eine gute Anpassung an einen geradlinigen Verlauf; demnach gibt nur die für die erste Reaktionsordnung zuständige Gleichung den Zerfallsverlauf der in der Oberfläche liegenden Moleküle richtig wieder; das gleiche Ergebnis ist dem Feld oben für eine Zerfallstemperatur von 630° und dem rechten Feld oben für eine solche von 700° zu entnehmen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in bezug auf die in dem Kern des Körpers liegenden Moleküle; in der gleichen Weise, wie in den oberen Feldern der Fig. 18 das Verhalten der Oberflächenmoleküle bei drei verschiedenen Temperaturen angegeben wurde, ist in den drei unteren Feldern für die gleichen Temperaturen das Verhalten der Kernmoleküle dargestellt. Die entsprechenden n-Werte wurden wieder den Diagrammen der Fig. 15, 16 und 17 bei dem x-Wert 50 entnommen. Man sieht, daß nur eine Gleichung entsprechend der nullten Reaktionsordnung den Zerfallsverlauf der Kernmoleküle bei allen untersuchten Temperaturen richtig wiedergibt.

Drückt man die Zeit (τ) in Sekunden aus, so wird der nach der ersten Ordnung erfolgende Zerfall der Oberflächenmoleküle bei den Temperaturen

$t = 630°,\ 670°$ und 700°

richtig wiedergegeben durch die Geschwindigkeitskonstanten

$k_1 = 5{,}42 \cdot 10^{-4}$, $19{,}05 \cdot 10^{-4}$ und $40{,}82 \cdot 10^{-4}$;

die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für den nach einer nullten Ordnung erfolgenden Zerfall der Kernmoleküle sind:

$k_0 = 5{,}69 \cdot 10^{-3}$, $19{,}03 \cdot 10^{-3}$ und $40{,}56 \cdot 10^{-3}$.

In der Fig. 19 sind die Logarithmen dieser Geschwindigkeitskonstanten auf der Ordinate und die reziproken Werte der zugehörenden Temperaturen (absolut) auf der Abszisse aufgetragen. Sowohl für die auf die Oberflächenmoleküle (untere Kurve), wie auch auf die Kernmoleküle (obere Kurve) bezüglichen Größen liegen die Werte recht genau auf einer Geraden, so wie es die Arrhenius'sche Gleichung fordert. Die Neigung der letzteren Kurve würde einer Aktivierungswärme von 50070 cal, diejenige der ersteren einer solchen von 48710 cal entsprechen. Die Bildungswärme des $CaCO_3$ aus CaO und CO_2 beträgt bei Zimmertemperatur etwa 40000 cal.[4]).

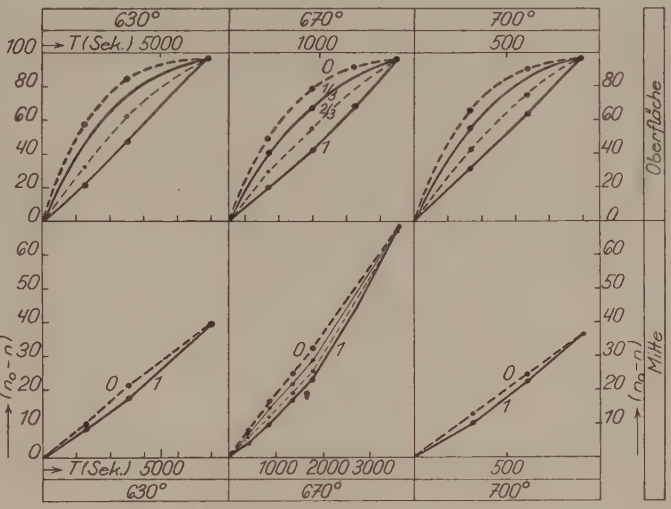


Fig. 18. Prüfung der Oberflächen- (obere 3 Felder) und der Kernmoleküle (untere 3 Felder) auf die Reaktionsordnung ihres Zerfalles bei 630° (linke Felder), bei 670° (mittlere Felder) und bei 700° (rechte Felder).

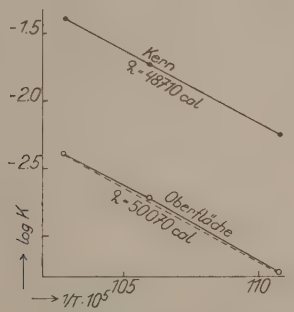


Fig. 19. Die Geschwindigkeitskonstanten in dem Arrhenius'schen Diagramm.

10. Zusammenfassung.

Der Zerfall des $CaCO_3$ setzt sich aus einer Reihe aufeinander folgender Teilvorgänge zusammen. Nach einer bekannten Regel soll der langsamste Teilvorgang die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes bestimmen. Bei den Vorgängen in der Oberflächenschichte sind die Teilvorgänge der Wärmezufuhr und des Abtransportes des Kohlendioxyds so widerstandslos, daß nicht diese, sondern die eigentliche chemische Zerfallsreaktion die Geschwindigkeit des gemessenen Gesamtvorganges bestimmt. Hierbei bleibt es in diesem Zusammenhange ohne Interesse, ob als Einheit des Zerfalls das Molekül oder das Primärteilchen anzusetzen ist.

Anders ist es bei den langsamer und nach einer anderen Reaktionsordnung verlaufenden Zerfallsvorgängen im Kerne des Körpers. Die vergleichsweise Verlangsamung kann bei den bei unseren $CaCO_3$-Körpern eingehaltenen Dimensionen im wesentlichen nicht durch Diffusionsvorgänge verursacht sein; die Kurven der Fig. 16 sind näherungsweise symmetrisch, trotzdem die in diesem Diagramm auf der äußersten linken Seite dargestellten Schichte den längsten, die auf der äußersten rechten Seite dargestellte Schichte überhaupt keinen Diffusionsweg bei dem Abtransport des CO_2 zurückzulegen hat. Einen Hinweis auf die eigentliche Ursache dieser andersartigen Kinetik im Kerne des Körpers geben die folgenden Versuche: Es wurden verschieden große Einwaagen ($= E$), die jedoch durch Pressen immer auf das gleiche Volumen gebracht wurden, während 22,30 Minuten immer in der gleichen Weise bei der Temperatur von $t = 672°$ gehalten; wenn die hierbei abgegebene Kohlendioxydmenge

[4]) Bäckström, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2444 (1925).

mit a bezeichnet wird, so waren die Ergebnisse die folgenden:

$t = 672^0$	$\tau = 22{,}30$ Minuten
E	a
1,8000 g	0,2928 g
2,2157 g	0,2968 g
3,3501 g	0,3281 g
3,6758 g	0,3376 g

Trotzdem in der Einwaage Unterschiede bis zu dem doppelten Betrag vorliegen, so ändert sich die abgegebene Menge CO_2 nur wenig. Also muß es die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge sein, welche unabhängig von der Größe der Einwaage die in der Zeiteinheit sich insgesamt zersetzende $CaCO_3$-Menge bestimmt. Dies erklärt auch die Gültigkeit der nullten Reaktionsordnung, hingegen aber nicht die Gültigkeit des Arrhenius'schen Gesetzes.

Zusammenfassung.

Für die isotherme Zersetzung eines aus pulverförmigem $CaCO_3$ bestehenden Körpers ergibt sich also das folgende Bild:

1. In den Oberflächenschichten, wo gewissermaßen ein Überschuß an Wärme vorhanden ist, erfolgt eine rasche, nach der ersten Reaktionsordnung verlaufende Zersetzung, für welche der eigentliche chemische Vorgang der Zersetzung die Geschwindigkeit bestimmt.

2. Für die nicht zu nahe an der Oberfläche liegenden Schichten erfolgt eine langsamere Zersetzung nach einer Reaktion nullter Reaktionsordnung. Die Geschwindigkeit bleibt auch innerhalb verhältnismäßig großer, durch einen verschiedenen Abstand von der Oberfläche gekennzeichneter Gebiete die gleiche. Somit ist dieser Vorgang in der Hauptsache nicht von der Wärmeleitfähigkeit und auch nicht von der Diffusion, sondern von der pro Zeiteinheit zugeführten Wärmemenge abhängig.

3. Zwischen den unter 1. gekennzeichneten Oberflächenschichten und den unter 2. behandelten Kernschichten gibt es eine „Übergangszone". Die Vorgänge in dieser Übergangszone lassen sich durch eine gebrochene Reaktionsordnung (z. B. $^1/_3$, $^2/_3$) darstellen, ohne daß aber hier eine andere Deutung als die einer Superposition der ersten mit der nullten Ordnung in Betracht käme. In dem Maße, als der Zerfall fortschreitet, bewegt sich dieses Übergangsgebiet in der Richtung von der Oberfläche gegen das Innere (siehe Fig. 15, 16 und 17).

4. Es läßt sich voraussehen, daß bei Schichten, welche sehr weit von der Oberfläche liegen, die Diffusionsvorgänge oder die Wärmeleitfähigkeit und das damit verbundene, von der Oberfläche gegen das Innere absinkende Temperaturgefälle eine geschwindigkeitsbestimmende Rolle erhalten muß. Bei unseren Versuchen war das Verhältnis zwischen der Ofenkapazität und den Dimensionen des $CaCO_3$-Körpers offenbar ein solches, daß von dieser Seite irgendwelche maßgebenden Einflüsse nicht festgestellt werden konnten.

5. Werden die kinetischen Gesetze auf Grund der Analysen des Gesamtkörpers aufgestellt, so wird es im allgemeinen ausreichend sein, diejenige Reaktionsordnung als zuständig zu betrachten, welche ihrer Kapazität nach bei den Zerfallsvorgängen dominiert; oder es wird sich eine Funktion ergeben, welche in erster Reihe von der räumlichen Form und der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher sich die „Übergangszone" von der Oberfläche gegen das Innere verschiebt. Unsere Gesamtanalysen lassen sich innerhalb weiter Gebiete durch eine nullte Reaktionsordnung darstellen. Dies schließt aber keineswegs aus, daß z. B. bei anders geformten oder gelagerten Körpern insgesamt eine andere Reaktionsordnung zur Beobachtung gelangen kann.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Bonn (Direktor: Professor Dr. U. Ebbecke).

Die mechanischen und Materialeigenschaften des Fibrins.

Von U. Ebbecke (Bonn).

(Eingegangen im April 1940)

Der Faserstoff des Blutes, das Fibrineiweiß, ist dem Physiologen und Arzt wichtig, der sich mit den Fragen der Blutgerinnung beschäftigt, und dem Histologen, der Entstehung und Wachstum von Fasern und Fibrillen an fibrillären Zellprodukten, am Bindegewebe und den sich daraus entwickelnden Stützsubstanzen verfolgt. Aber auch für die Faserstofftechnik, welche Naturfasern und Kunstfasern untersucht und verwendet, kann wohl, wie im folgenden zu zeigen ist, eine genauere Kenntnis des Fibrins von Nutzen sein, und für die Kolloidchemie der Metastrukturen bringt das Fibrin ein in mancher Hinsicht lehrreiches Beispiel. In einer Zeit, in der die Chemie der hochpolymeren organischen Verbindungen in lebhafter Entwicklung begriffen ist und sich zugleich mit der Röntgenphysik bestrebt, die Struktur der Makromoleküle, nament-

lich der langen Fadenmoleküle aufzuklären und zwischen Struktur und Materialeigenschaften enge Beziehungen herzustellen, kann die Untersuchung des Fibrins ihren Beitrag liefern. Besonders charakteristisch sind für das Fibrin, wenn es in der geeigneten Weise hergestellt wird, seine Dehnbarkeit, Elastizität und Kontraktilität, Eigenschaften, für die der Kautschuk der bekannteste Vertreter ist und die anderseits der physiologisch so wichtige Eiweißstoff des kontraktilen Muskels, das Myosin, aufweist. So lebhaft die Forschung in dieser Richtung fortschreitet, so hat das Fibrin hierbei noch nicht seinen Platz gefunden, so daß es beispielsweise in der sonst so vollständigen Übersicht, die Houwink in seinem Buch*) unlängst gegeben hat, nicht erwähnt wird.

Chemisch rechnet das Fibrin zu den Globulinen und enthält an Aminosäuren, nach der tabellarischen Zusammenstellung von K. Felix, Glykokoll (3 Proz.), Alanin (3,6 Proz.), Serin (0,8 Proz), Zystin (1,2 Proz.), Phenylalanin (2,5 Proz.), Tyrosin (7 Proz.), Tryptophan (5,3 Proz.), Valin (1 Proz.), Prolin (3,6 Proz.), Leucin (15,0 Proz.), Histidin (3,2 Proz.), Arginin (7,0 Proz.), Lysin (10,5 Proz.), Asparaginsäure (2 Proz.), Glutaminsäure (10,4 Proz.), mit welcher Analyse freilich erst 56 Proz. des Ganzen erfaßt sind. Gegenüber seiner Muttersubstanz, dem Fibrinogen, verhält es sich in seiner Löslichkeit wie ein koaguliertes, denaturiertes Eiweiß. In optischer Beziehung ist es doppelbrechend (Ehrenberg, Nasse, Hermann, v. Dungern), und da es auch nach seiner vorsichtigen Wiederauflösung in verdünnten Alkalien so wie das Fibrinogen und vielleicht etwas stärker strömungsdoppelbrechend ist (Boehm), gehört es zu den Fadenmolekülen. Seinem Röntgendiagramm nach, das beim gedehnten Fibrin deutliche äquatoriale Interferenzflecke zeigt (Katz und de Rooy), bildet es ein, wenn auch nicht maximal geordnetes, Makromolekülgitter, bei dem die Rückgratsdicke (4,7 Å) und der Seitenabstand der Fäden (10,1 Å) in der Größenordnung ganz mit den Zahlenangaben übereinstimmt, die, wie aus der Zusammenstellung von Mark und Philipp bekannt ist, für eine ganze Reihe von Faserweißen, Kollagen, Elastin, Seidenfibroin, Keratin errechnet sind.

Da es uns auf die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften ankommt, ist das erste Erfordernis die Gewinnung und Herstellung des Fibrins in geeigneter Weise und in genügender Menge, zumal das Fibrinogen weniger als 1 Proz. (0,2—0,5 Proz.) des Blutes ausmacht. Die einfachste und übliche Methode ist die Defibrinierung von Blut oder Plasma mit nachfolgendem Auswaschen des an den rauhen Oberflächen abgesetzten fädigen Gerinnsels, wobei durch ein Ausziehen, eine Art Spinnen, der in Gerinnung begriffenen Masse das Produkt noch verbessert werden kann (Katz und de Rooy, v. Dungern). Statt dessen führen wir ein Verfahren ein, das auf der Austrocknung verdünnten geronnenen Plasmas beruht, das die Entstehung in ihren einzelnen Schritten gut zu verfolgen und Fäden und Filme von beliebiger Länge, Dicke und Größe herzustellen gestattet und das zunächst beschrieben sei[1]).

Als Ausgangsmaterial diente in der Hauptsache Pferdeplasma, das wegen der beschleunigten Sedimentierung der Blutkörperchen sich aus dem abgesetzten Zitratblut bequem abhebern läßt, während die sonst ebenso geeigneten anderen Blutarten eine vorhergehende Zentrifugierung zur Abtrennung der Blutkörperchen erfordern. Läßt man ein durch Kalziumchloridzusatz zur Gerinnung gebrachtes Koagulum, etwa den Inhalt eines Reagenzglases oder einer Küvette, auf einer Glasplatte oder auf Filtrierpapier bei Zimmertemperatur eintrocknen, so nimmt die Austrocknung viele Stunden oder sogar einige Tage in Anspruch, und der Rückstand ist eine brüchige, spröde, knitterige, harte hornige Masse von gelblicher Farbe, wobei ein unbekannter Anteil der Serumeiweiße und Salze an dem Fibrin mithaften bleibt. Immerhin ist schon hier die Konsistenz besser, der Zusammenhang fester als in einem gewöhnlichen getrockneten, leicht pulverisierbaren Eiweiß. Beim Vergleich verschiedener Plasmaproben fällt auf, daß die Verdunstungsgeschwindigkeit variiert und diejenigen Proben schneller austrocknen, die nach der Gerinnung am wenigsten konsistent sind, sich am leichtesten eindrücken lassen und schon durch die Schwerkraft am meisten abgeplattet und deformiert werden. Da die ultramikroskopischen Untersuchungen uns gelehrt hatten, daß die Festigkeit und Konsistenz eines Plasmakoagulums von der Dichte und Enge der Maschen in dem bis ins Submikroskopische hineinreichenden Faserfilzwerk des Fibringerüsts abhängt (Ebbecke und Knüchel), so erklärt sich auch die verschiedene Verdunstungsgeschwindigkeit daraus, daß die Flüssigkeit dann am stärksten festgehalten wird, wenn die kapillaren Zwischen-

*) R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).

[1]) Bei der Durchführung der Versuche hat mich die technische Assistentin Frl. I. Uhrmacher in sehr dankenswerter Weise unterstützt.

räume des Gerüstwerks am kleinsten sind. Alle die zahlreichen Einflüsse, die die Gerinnungsgeschwindigkeit herabsetzen, die Dicke der einzelnen mikroskopischen Fibrinfädchen steigern aber ihre Zahl vermindern, müssen daher die Austrocknung beschleunigen. Von den zur Verfügung stehenden Mitteln empfiehlt sich der Verdünnungseinfluß. In der Tat trocknet das Koagulum eines Plasmas, das mit destilliertem Wasser auf das Mehrfache seines Volumens verdünnt ist, entgegen der ursprünglichen Erwartung erheblich rascher ein. Obgleich es in toto gut geronnen ist, verliert es nun die Flüssigkeit nicht durch bloßes Verdunsten, sondern durch Absickern und Abtropfen, wie es sich zwischen den Fingern der Hand oder zwischen den Maschen eines unterstützenden Drahtgitters beobachten läßt. Ja, bei geeigneten Verdünnungen, die bei dem Plasma verschiedener Tiere zwischen 1:10 und 1:20 bis 1:25 schwanken, wird das sonst nur mikroskopisch sichtbare Fibrinfasergerüst makroskopisch sichtbar und durchzieht die im übrigen wasserklare Flüssigkeit in Gestalt eines feinen weißen, im Tyndalllicht bei seitlich durchfallendem Licht vor dunklem Hintergrund am besten sichtbaren, dreidimensionalen Spinnwebgerüstes, Fasernetzes oder Fadenschleiers, das sich mit einzelnen Fädchen an die Wand des Gefäßes anheftet oder an die Flüssigkeitsoberfläche anhängt. Solchen Fällen stehen andere gegenüber, bei denen auch bei starken Verdünnungen die Gerinnung makroskopisch homogen bleibt oder zu einzelnen, wenig oder nicht zusammenhängenden, an der Wand ansitzenden oder als Bodenbelag abgesetzten weißen Flocken führt. Aber abgesehen von den individuellen Variationen, veranschaulichen die Fälle mit ausgeprägtem Schleiernetz in vergröberten Dimensionen den Bautypus des Gerinnsels, der sich von dem molekular-mizellaren Bereich über das Ultramikroskopische und Mikroskopische bis ins Makroskopische erhält. Will man also das Fibrin von den übrigen Plasmabestandteilen trennen, so wird man die Maschenweite des Fasergerüsts genügend groß machen, wobei das ablaufende Wasser zugleich die Fibrinfasern abwäscht. Ein gut konsistenter Koagulumzylinder aus mäßig verdünntem Plasma, der, an einem Ende durch Klammer befestigt, senkrecht frei herunterhängt, verschmälert sich infolgedessen allmählich am oberen und verdickt sich keulenförmig am unteren Ende, weil schon die Schwerkraft genügt, die Flüssigkeit, wenn auch langsam, durch die makroskopisch unsichtbaren kapillaren Maschenräume hindurchzuschieben. Die Austrocknung pflegt daher am oberen Ende früher abgeschlossen zu sein als am unteren Ende. Die „Durchfließbarkeit" des Fibringerüsts im Koagulum, auf die neuerdings F. Bucher-Basel hingewiesen hat und deren individuelle Variationen er mit einer besonderen Methode mißt, wird auf diese Weise anschaulich demonstriert und zugleich in ihrem Zusammenhang mit Maschenbau und Maschenweite, Festigkeit und Verdunstungsgeschwindigkeit erläutert.

So unregelmäßig der Bau des Fibringerüsts im Koagulum ist, in bezug auf Maschenweite und Maschenform und sogar in bezug auf die Art der Gerüstträger, die zwar verzweigte Fäden, Fadenbüschel und Geflechte sein aber auch als einzelne Fädchen und Nadeln ein durcheinandergewürfeltes, sich überkreuzendes und überschneidendes Gewirr von Filzwerk bilden können, so wenig also der natürliche Bau sich einem logischen Schema fügen will, so ist doch mit Sicherheit zu sagen, daß in diesem Geflecht-, Netz- oder Filzwerk keine einzelne Richtung überwiegt und eine „ideale Unordnung" besteht, daß aber jeder Zug die Maschenform verändern und die Fasern ausrichten muß. In symbolischer Abstraktion dargestellt, tritt an Stelle eines Haufens durcheinanderliegender Rechtecke und Quadrate eine Schar von Rhomben, deren spitze Enden die Zugrichtung einnehmen. Wie sehr diese schematische Vorstellung der Wirklichkeit entspricht, lehrt der Versuch, das frei herabhängende Koagulum am unteren Ende — durch Holzklammer, Hartgummiklemme, unter Umständen mit angehängtem Gewicht — zu belasten. Sofern es nicht reißt, längt und dehnt es sich, wobei nun plötzlich zahlreiche Flüssigkeitströpfchen rings an der Außenfläche erscheinen und herabrieseln, was wiederum die Austrocknungsgeschwindigkeit erheblich vermehrt. Die Tröpfchen sind aus den verengten, längsgestellten und zusammenrückenden Maschen ausgepreßt.

Da die Belastung leicht zur Kontinuitätstrennung führt, erst recht an einem durch Verdünnung weniger konsistent gemachten Koagulum, ist es zweckmäßig, sie erst in einem Stadium vorzunehmen, wo durch vorhergehenden Flüssigkeitsverlust die Maschen ohnehin enger aneinander gerückt sind, das Gebilde haltbarer geworden ist. So erhält das Verfahren drei Abschnitte. Im ersten Abschnitt wird das Plasma verdünnt, mit $CaCl_2$ in optimaler Konzentration versetzt und durchmischt, in das Gerinnungsgefäß gefüllt und zur Gerinnung stehen gelassen, am besten viele Stunden, damit auch die „Nachgerinnung", wie wir die letzten, sich lang-

hinziehenden Reste der Gerinnung nennen, abgelaufen ist. Nach der vollständigen Gerinnung wird das Plasmakoagulum über Fließpapier ausgebreitet zur Vortrocknung. Im dritten Abschnitt wird das vorgetrocknete Gebilde frei aufgehängt und mit oder ohne Belastung der Lufttrocknung überlassen.

Zu dem Stadium der Vortrocknung sind noch einige Anmerkungen hinzuzufügen. Das Ausschütten des Koagulums aus dem Gerinnungsgefäß gelingt glatt und ohne Kontinuitätstrennung nur, wenn die Gefäßwände peinlich sauber gehalten sind. Es genügt dann, nach mechanischer Ablösung der oberen Peripherie von der Glaswand, das Gefäß in eine fast horizontale, ganz wenig geneigte Lage zu bringen, um das weichgallertige gelbe Koagulum, das sich beim Hinausgleiten wurmförmig schlängelt, hinausschlüpfen zu lassen, wobei mit derselben Geschwindigkeit, wie das Gleiten erfolgt, das Gefäß in entgegengesetzter Richtung zu bewegen ist. Hat die Gefäßwand Rauhigkeiten durch aufgelagerte Verunreinigungen, besonders aber haften von früheren Gerinnungen noch eingetrocknete Gerinnungsteilchen der Wand an, so löst sich an diesen Stellen das lockere Koagulum nicht oder schlechter los und zerreißt die vorübergleitende Masse. Als Verdünnung, die das Fibrinwerk genügend auswäscht, ohne das Koagulum zu locker zu machen, wurde meist ein Zusatz von 2—4 Teilen dest. Wasser zu einem Teil Plasma gewählt. Um das Abtropfen zu erleichtern, wurde, im Fall es sich um größere Plasmamengen handelte, das Filtrierpapier auf ein Drahtgitter gelegt, das ein darunter befindliches Auffangbecken überdeckte. Die Vortrocknung wird so lange fortgesetzt, bis sich die anfängliche gelbe Farbe, die von dem die Maschenräume füllenden Serum herrührt, völlig verloren hat und nur eine rein milchweiße Farbe übriggeblieben ist. Während dieser Zeit hat sich die Masse, die ihre Form, nahezu auch ihre Länge und Breite beibehalten hat, zu einem dünnen Bande oder einer Scheibe abgeflacht, die, auf dem Filtrierpapier belassen, schließlich zu einer mit der Unterlage fest verklebten hornigen Masse kollodiumähnlich eintrocknen würde, die aber in feuchtem Zustand sich leicht abheben und aufhängen läßt. Wenn es sich um ein schmales Band von Reagenzglasbreite oder darunter handelt, rollen sich beim Abheben die beiden Ränder des Bandes nach innen und unten ein unter Bildung eines runden Fadens, als Zeichen dafür, daß die Oberseite ein wenig breiter war als die dem Fließpapier aufliegende und daher etwas mehr geschrumpfte Unterseite.

Bei der Lufttrocknung des unbelastet aufgehängten Fadens schrumpft der weiße, anfangs stielrunde, schlaff herunterhängende gerade Faden zu einem unansehnlichen harten starren, nach den verschiedensten Richtungen unregelmäßig gebogenen und gekrümmten Gebilde zusammen, das beim Versuch, es zu strecken und geradzuziehen, sogleich zerbricht und zerspringt. Die Belastung und Dehnung bringt außer der Trocknungsbeschleunigung den Vorteil, daß der Faden auch im endgültig getrockneten Zustand gerade bleibt. Wesentlicher aber ist, daß er nun eine erheblich größere Festigkeit (Zugfestigkeit) und auch bis zu einem gewissen Grade elastische Biegsamkeit erhalten hat, ohne freilich seine geringe Knickfestigkeit verloren zu haben. Handelt es sich um eine vorgetrocknete weiße rechteckige Membran, wie sie aus der Gerinnung in einer Küvette entsteht, so läßt sie sich, an einer Kante frei aufgehängt und wie ein kleines feuchtes Taschentuch herunterhängend, dadurch an der unregelmäßigen Einschrumpfung verhindern, daß sie von allen Seiten durch Pappstreifen und Klammern eingerahmt und festgehalten wird. Selbst dann kann es noch vorkommen, daß sie beim Eintrocknen sich etwas knitterig faltet und windschief verzieht, wenn die Fixierung nicht sorgfältig genug war. Oder es wird nur die untere Kante des Rechtecks durch schmale Papp- oder Holzstreifen und Klammern gefaßt und durch Gewichte belastet, wobei sich eine ausgezogene Form ergibt, bei der die beiden in ihrer ursprünglichen Breite festgehaltenen Kanten sich nach der Mitte zu verschmälern; eine Form, die bei jedem

Fig. 1

Kautschukband in gleicher Weise resultiert. In allen Fällen aber ist die lufttrockene Masse hornartig fest, starr, nicht mehr klebrig und zäh, praktisch kaum dehnbar, weder gelb wie nach der Gerinnung, noch weiß wie nach der Vortrocknung, sondern ungefärbt matt durchscheinend. Das Fibrin hat alle elastischen Eigenschaften verloren und scheint ein ganz andrer Stoff geworden zu sein.

Die Änderungen, die das Plasmagel im Verlauf der Trocknung erfährt, werden deutlicher, wenn sie durch Untersuchung der Dehnbarkeit, Elasti-

zität und Zugfestigkeit und der optischen Eigenschaften näher gekennzeichnet werden. Nachdem das Herstellungsverfahren festgelegt ist, kann als zweite Aufgabe das mechanische Verhalten des so gewonnenen Materials ins Auge gefaßt werden.

Ein vorgetrockneter weißer feuchter Fibrinfaden ist bis auf 220—240 Proz. der ursprünglichen Länge dehnbar, bevor er zerreißt. Nach zahlreichen Messungen scheint es, daß bei den einzelnen Proben das Gewicht, das diesen Grad der Dehnung bewirkt, variiert und die Zerreißgrenze von der erreichten Dehnungslänge abhängt. Der Befund würde mit einer Beobachtung von Fonio übereinstimmen, der bei seiner Thrombometrie ein in einer Thrombuspresse ausgepreßtes und mit Äther fixiertes Plasmakoagulum belastet und bemerkt, daß sowohl der kleinste schmächtigste als der dickste festeste Thrombus bei einer gewissen Dehnung zerreißen, die bei beiden annähernd die gleichen Werte aufweist. Eine genaue Angabe des Zerreißgewichts in g/qmm ist deshalb nicht möglich, weil die Festigkeit ganz von dem jeweils erreichten Trocknungsgrad bestimmt wird. So trägt beispielsweise ein Faden aus einem vorgetrockneten Plasmakoagulum, das aus 7 ccm Plasma und 7 ccm dest. Wasser und 7 ccm $^1/_4$ Proz. $CaCl_2$ im Reagenzglas geronnen war, anfänglich etwa 20 g, am Schluß der Trocknung gegen 120 g, bei einem mit dem Zeiss'schen Deckglastaster gemessenen Durchmesser des Trockenfadens von 0,2—0,3 mm. Allgemein liegt die Zugfestigkeit eines vollständig getrockneten Fadens in der Größenordnung 3—6 kg pro qmm. Im getrockneten Zustand ist der Faden so wenig dehnbar, daß erst bei genügend langen Fäden eine elastische Längenzunahme deutlich festzustellen ist, die aber unter 1 Proz. bleibt. (Bei einem 3 m langen Faden 8—9 mm.)

So wie im Verlauf der Trocknung die Dehnbarkeit ab- und die Festigkeit zunimmt, so ändert sich auch das elastische Verhalten. Ein noch relativ wasserreicher Faden, der gespannt und dann plötzlich entlastet wird, kehrt mit mäßiger Geschwindigkeit in seine Ruhelage zurück. Bei stärkerer Trocknung schnellt er mit großer Heftigkeit zurück, so daß beispielsweise ein Faden von 1 m Länge sich über die ganze Strecke zurückschleudert und sich um die obere Halteklammer aufwickelt; er verhält sich dann ganz wie ein Gummifaden. In der Nähe des lufttrocknen Zustands bleibt der Faden nach der Entlastung meist nicht gerade, sondern ringelt sich, vergleichbar den Myonemen der Vortizellen, in korkzieherartige spiralige Windungen, die sehr dicht, zierlich und regelmäßig angeordnet sein können. Wenn er fast ausgetrocknet ist, zeigt er bei Entlastung nur noch wenige weite Bogenwindungen. Erst bei völliger Lufttrocknung kann der Faden entlastet werden, ohne seine Länge und Form zu verändern. Die Vollkommenheit der Elastizität ist im Stadium der mittleren Trocknung recht groß, doch spielen wie beim Kautschuk und wie beim Muskel Nachdehnung, Relaxation und Dehnungsrückstand eine große Rolle, wobei dieser Einfluß der Belastungsdauer und der Vorgeschichte durch eine Spannungs-Dehnungskurve nur ungenau wiedergegeben und formelmäßig nicht erfaßt werden kann. Die Dehnung, die der Faden bei der Belastung erfährt, ist zwar im ersten Augenblick der Belastung am größten, die Länge nimmt aber bei gleichbleibender Belastung im Lauf der nächsten Minuten noch merklich, über 10 Proz., zu, mit rasch absinkender Geschwindigkeit. Wird in diesem Stadium der Faden losgelassen, so verkürzt er sich bis zu einer gewissen Länge schnell und dann langsam eine Strecke weiter. Hat man einen recht langen Faden — wir stellten Fäden von über 3 m Länge her, aus einer Glasröhre von 1,50 m Länge und 1 cm Durchmesser mit 40 ccm Plasma und 80 ccm Verdünnungsflüssigkeit unter 25 g Belastung, die wir von der Zimmerdecke herunterhängen ließen —, so kann man ihn, nachdem er belastet und relaxiert war, an seinem unteren Ende fassen und soweit hochheben, daß er im schlaffen Bogen durchhängt, und sieht nun, daß er sich innerhalb $^1/_2$—1 Minute von selbst nachspannt und gerade strafft. Der Versuch, der das Gegenstück der Relaxation demonstriert, läßt sich durch ruckweises Anheben in Stufen mehrmals wiederholen.

Ist im Verlauf mehrerer Minuten die Nachdehnung zur Ruhe gekommen und die Endlänge scheinbar erreicht, so setzt merkwürdigerweise mit weitergehender Austrocknung eine Längsschrumpfung ein, die ebenfalls bei den längsten Fäden am auffälligsten ist und 3—4 Proz. der Länge beträgt. (Längenabnahme eines 3 m langen Fadens um 10—12 cm). Dabei wird das belastende Gewicht mit großer Kraft gehoben als Zeichen, daß in diesem Endstadium der Entquellung neue starke Gegenkräfte durch molekulare Attraktionen einsetzen. Diese Strukturänderung verrät sich recht sinnfällig durch die Schwingungsmethode, mit der uns frühere Untersuchungen am Kautschukfaden bekannt gemacht hatten (Ebbecke und Remberg). Beispielsweise vollführt der lange, mit 25 g belastete Faden, solange er feucht und in Nachdehnung begriffen ist, trotz Längenzunahme Schwingungen von fast gleichbleibender

Frequenz (5-6 Longitudinalschwingungen in 5 Sek. nach kurzem Anreißen). Sobald aber die Längenabnahme eintritt, geht die Schwingungsfrequenz plötzlich stark in die Höhe, die Schwingungen gehen in ein kurzes Zittern über und lassen sich unter Zunahme der Dämpfung und Abnahme der Amplitude nicht mehr auszählen. Es scheint, daß sich an diese, das Endstadium der Trocknung kennzeichnende Längenabnahme noch eine ganz geringfügige positive und negative Längenänderung anschließen kann, die sich aber über Tage hinzieht und vielleicht auf hygroskopischen Eigenschaften (Änderung der Zimmertemperatur und der relativen Feuchtigkeit) beruht.

Quellung. Die geschilderten Änderungen in den mechanischen Eigenschaften des in Trocknung begriffenen Fibrinfadens werden ergänzt durch den entgegengesetzten Versuch, den lufttrocken gewordenen Faden, der etwa den Eindruck eines gebleichten Roßhaares oder einer dünnen Darmsaite macht, durch Eintauchen in Wasser wieder zur Quellung zu bringen. Je dünner der Fibrinfaden, um so schneller ist der Erfolg erreicht. Der eben noch feste, undehnbare, durch Knicken zerbrechliche hornige Faden wird weiß, dicker, weich biegsam, schlaff, hochelastisch dehnbar. Er kann aufs neue unter Dehnung getrocknet werden, und der Vorgang läßt sich in umgekehrter Richtung beliebig wiederholen, indem Wasser eingelagert wird und wieder verdunstet. Dabei dauert die Verdunstung mehrfach länger als die Quellung, die bei dünnen Fäden schon nach 1—2 Minuten fast abgeschlossen ist und als begrenzte Quellung das Trockengewicht des Fadens um durchschnittlich 300 Proz. steigert.

Quellungs- und Wärmekontraktion.

Daß es sich hier um eine anisotrope, anisodiametrische Quellung handelt, zeigt die mit der Quellung einhergehende Längsverkürzung, die mit der weniger auffälligen Dickenzunahme einhergeht. In Wasser von Zimmertemperatur gebracht, liegt ein Fadenstück nur kurze Zeit still, krümmt und windet sich dann lebhaft und rollt sich ein, unter Umständen zu mehreren spiraligen Kreistouren, fängt aber dann an sich zu entrollen, bis sich die bei der Dehnung und Trocknung entstandenen Ungleichmäßigkeiten ausgeglichen haben, liegt wieder still und ist nun um 40—50 Proz. verkürzt. Der ganze Vorgang, bei dem der Faden wie lebendig aussieht, ist bei nicht zu dicken Fäden in 1—2 Minuten abgelaufen. Heißes Wasser beschleunigt noch den Vorgang und steigert die Verkürzung auf 30—25 Proz. der Anfangslänge. Der Fibrinfaden verkürzt sich und kann, mit einem Engelmann'schen Suspensionshebel verbunden, Arbeit leisten und ganz wie die Engelmann'sche gespannte Darmsaite als ein Modell der Muskelkontraktion dienen. Auch den Vorgängen bei der Dehnung und Superkontraktion des mit heißem Dampf behandelten Haares (Astbury) oder dem seit langer Zeit bekannten Verhalten der mit heißem Wasser behandelten Sehne ist der Vorgang äußerlich ähnlich.

Doppelbrechung.

Wie zu erwarten, findet die mechanische und Quellungsanisotropie auch in der optischen Anisotropie ihren Ausdruck: Die Doppelbrechung, die der Faden bei der Dehnung erlangt hatte, und die je nach dem Ausmaß der Dehnung und der Schichtdicke bis zu Interferenzfarben höherer Ordnung gesteigert werden kann, macht bei der Quellungs- und Wärmekontraktion eine „negative Schwankung", deren Betrag wiederum von der Kontraktionshöhe abhängt, und die bis zum Verlust der Doppelbrechung führen kann. Wie an einem Kautschukfaden läßt sich am feuchten Fibrinfaden die Zunahme und Abnahme der Doppelbrechung mit dem Dehnungsgrad leicht demonstrieren. Mittels der Eintrocknung wird ein jeweils erreichter Doppelbrechungsgrad dauernd fixiert. An einer Membran, die wie Fig. 1 zu einem in der Mitte verjüngten Rechteck ausgezogen und in dieser Form erstarrt ist, sind verschiedene Stufen der Doppelbrechung nebeneinander zu sehen. Sie fehlt oder ist gering an den beiden Enden, die durch die spannenden Querleisten an der Querkontraktion verhindert waren, und ist am stärksten in dem am meisten verjüngten Mittelbereich, dem auch makroskopisch schon eine Längsfaserung anzusehen ist, und der eine deutlich bevorzugte Längsspaltbarkeit aufweist. Auf die Analogie zu dem Sarkomer der quergestreiften Muskelfaser mit der Aufeinanderfolge von Z-, I- und Q-Schichten, womit sich eine frühere Untersuchung am Kautschukfaden beschäftigte (Ebbecke), sei hier nur hingewiesen. Die Entstehung der Doppelbrechung als Orientierungsdoppelbrechung ist hier, wo wir von der Vorstellung eines zunächst statistisch regellos angeordneten Maschenwerks ausgegangen sind, ohne weiteres einzusehen. Am besten an einem durch Glyzerinquellung hochelastisch dehnbar gewordenen, nicht mehr austrocknenden Fibrinfilm ist zu sehn, wie durch einen seitlichen Querzug, der an zwei gegenüberliegenden Punkten des Fibrinstreifens angreift, die Doppelbrechung, die Aufhellung des Gesichtsfeldes bei gekreuzten

Nikols (Herotargläsern) in dieser Zone zunächst verschwindet und bei fortgesetztem Querzug mit umgekehrtem Vorzeichen wieder auftaucht, um bei Nachlassen des Querzugs in entgegengesetzter Reihenfolge zum alten Zustand zurückzukehren. Die durch die Vorbehandlung längsgestellten Maschen werden, nach dem zuvor erwähnten

Fig. 2

Maschenschema, zuerst zu Quadraten isotrop und dann zu quergestellten Rhomben ausgezogen und kehren danach elastisch in die alte Ordnung zurück. In diesem Fall wird der optisch gewonnene Aufschluß in besonders anschaulicher Weise unterstützt durch die Prüfung des mechanischen Verhaltens, die lehrt, daß der nach dehnender Vorbehandlung und Glyzerindurchtränkung mit bleibender Längsausrichtung versehene Film sich in der Längsrichtung nur wenig mehr dehnen läßt, unter mäßiger Zunahme der Doppelbrechung, in der Querrichtung dagegen viel dehnbarer ist, unter Abnahme und Umkehr der Doppelbrechung, was ebenfalls dem Maschenbild entspricht.

Imbibition durch andere Flüssigkeiten. Wie aus den geschilderten Beobachtungen hervorgeht, ändert das Fibrin seine Eigenschaften weitgehend je nach dem Wassergehalt, nach dem Füllstoff, der die freien Zwischenräume einnimmt oder, sich eindrängend, das feste Gerüstwerk auseinanderdrängt und Flüssigkeitsräume schafft. Aber auch andere Flüssigkeiten als Wasser können als Füllstoff dienen. Von der großen Zahl der zur Verfügung stehenden Durchtränkungsflüssigkeiten seien hier nur einige wenige kurz behandelt. 96 Proz. Alkohol macht einen eingelegten Trockenfaden klarer durchsichtig und, indem er ihm die letzten Wasserreste entzieht, nach der Trocknung härter und spröder. 10 proz. NaCl-Lösung und sogar gesättigte NaCl-Lösung bewirken noch Quellung und Verkürzung, fast wie reines Wasser, verhindern nur die in Wasser sonst im Laufe vieler Tage eintretende Fäulnis des Fibrins. Über die Quellungswirkung von Säuren und Laugen unterrichtet am besten der folgende Versuch. Von einem 1 m langen, 0,15—0,2 mm dicken Faden, der seit vielen Tagen lufttrocken ist, werden fünf 10 cm lange Stücke abgeschnitten und kommen in Petri-Schalen mit verschiedener Flüssigkeit.

Durchtränkungsflüssigkeit	Krümmungsbeginn	Einrollungsmaximum	Beginn der Aufrollung	Ende der Aufrollung	Endlängen
Wasser	15 Sek.	30 Sek. (eng gewickeltes Knäuel)	$^3/_4$ Min.	2—3 Min.	5,3 cm
$^1/_{10}$ Proz. HCl .	10 Sek.	$^1/_2$ Min.	$^3/_4$ Min.	2 Min.	5,7 cm nach 10 Min. 7,5
10 Proz. HCl .	$^3/_4$ Min.	$1^1/_4$ Min.	—	—	8,3 cm nach 5 Min. 6,8
$^1/_{10}$ Proz. NaOH	15 Sek.	20 Sek. winziges Knäuel	30 Sek.	1 Min.	5,3 cm nach 5 Min. 6,2
10 Proz. NaOH	$^1/_2$ Min.	1 Min. winziges Knäuel	—	—	unelastisch-dehnbar und zerreißlich

Im $^1/_{10}$ Proz. HCl und noch mehr in $^1/_{10}$ Proz. NaOH verläuft die Quellung rascher als im Wasser und ist so stark, daß an die Quellungskontraktion sich sogleich eine Längenzunahme infolge isotroper Quellung anschließt. Nach einer Stunde sind die Fäden zu einem flachen breiten, glasig durchsichtigen Bande gequollen von 8 cm Länge, der Laugenfaden noch etwas breiter und durchsichtiger als der Säurefaden, gallertig weich mit eigentümlichen, durch passiven Anstoß in Gang gesetzten und sich wellenförmig fortpflanzenden Schlängelbewegungen. Sie halten sich in diesem Zustand mehrere Tage.

In 10 Proz. HCl dagegen ist die Quellung wesentlich langsamer und schwächer als in Wasser, der Faden bleibt beliebig lange dünn und gut konsistent. In 10 Proz. NaOH ist die Quellung langsam aber eingreifend und führt bald zur Erweichung. Nach etwa einer Stunde ist ein Stadium erreicht, in dem der Faden noch ziemlich schmal, weißlich und verkürzt in der Flüssigkeit liegt. Beim Versuch, ihn mit der Pinzette herauszuheben, bleibt er mit dem unteren Ende an der Wasseroberfläche hängen, läßt sich fädig ausziehen und schnurrt plötzlich abreißend zu einer Kugel zusammen. Er ist fadenziehend schleimig

geworden, mukös aufgelockert, gleichsam geschmolzen, in einem mukösen Stadium, wie es durch Wasser selbst beim Kochen nicht erreicht wird. Nach 6 Stunden ist er bis auf einige körnige Reste aufgelöst.

Die verschiedenen histologisch üblichen Fixierungsflüssigkeiten (Chromsäure, Zenker'sche Flüssigkeit) haben eine ähnliche, nur schwächere Wirkung wie das näher zu beschreibende Formol.

Das schon erwähnte Glyzerin verhält sich recht eigenartig. Es braucht sehr lange Zeit, um einzudringen; einmal eingedrungen, hält es sich an der Luft unverändert und erteilt dem Fibrin eine bleibende Beschaffenheit. Während ein dünner Faden in Wasser innerhalb weniger Minuten durchquollen ist, dauert die Quellung in Glyzerin viele Tage; die Stadien der Quellung sind dadurch weit auseinandergelegt und leicht, auch am Gewicht, zu verfolgen.

Über die Gewichtszunahme bei der Glyzerinquellung unterrichtet das folgende Versuchsbeispiel. Ein Fibrinfaden von 8,4 cm Länge und 28 mg Gewicht kommt in einen kleinen Standzylinder mit Glyzerin.

Quellungsdauer in Tagen	Gewicht in mg	Länge in cm	Mechanisches Verhalten
0	28	8,4	trocken, steif
1	46	8,4	etwas weicher und biegsamer, aber formbeständig und straff, beim Abbiegen rasch federnd
2	58	8,4	völlig biegsam, nicht mehr brüchig und spröde, formbeständig, undehnbar, federt beim Abbiegen im langsamen Tempo
3	62	8,4	schlaff, etwas dehnbar
4	—	8	25 Proz. elastisch-dehnbar
5	75	7,9	35 Proz. elastisch-dehnbar
6	75	7,8	behält die folgenden Wochen an der Luft sein Gewicht (um 70 mg mit hygroskopischen Schwankungen) und Beschaffenheit. Gewichtszunahme durch Quellen 268 Proz.

Zum Vergleich für die Wasserquellung diene folgendes Versuchsbeispiel:

1. Faden von 95 cm Länge und 0,15 mm Durchmesser wiegt
   lufttrocken . . . . . 28 mg
   5 Stdn. bei 90° getrocknet . . . . . 26 „
   in Wasser von Zimmertemperatur gequollen . . . . . 51 „
   Quellungslänge 38,5 cm
   Gewichtsverlust durch Erhitzen 7 Proz.
   Gewichtszunahme durch Quellen 192 Proz.
   Längenabnahme durch Quellen 60 Proz.
2. Faden von 94 cm Länge und 0,3 mm Durchmesser wiegt
   lufttrocken . . . . . 52 mg
   5 Stdn. bei 90° getrocknet . . . . . 52 „
   nach 1 Stde. an der Luft . . . . 54 „
   „ 12 Stdn. „ „ „ . . . . 56 „
   „ Quellung in Wasser von Zimmertemperatur . . . . . 139 „
   Quellungslänge 64 cm
   Gewichtsverlust durch Erhitzen 14 Proz.
   Gewichtszunahme durch Quellen 267 Proz.
   Längenabnahme durch Quellen 32 Proz.

Der erste Faden ist, wie die größere Quellungskontraktion anzeigt, in stärker gedehntem Stadium getrocknet als der zweite und, wie der geringere Gewichtsverlust beim Erhitzen, die geringere Gewichtszunahme beim Quellen anzeigt, engmaschiger als der zweite.

Ganz allmählich im Laufe einiger Tage macht sich die Durchtränkung mit Glyzerin als Durchweichung bemerkbar, der Faden wird biegsam, verliert die Sprödigkeit, wird ein wenig schlaffer, so daß er, in horizontaler Lage gehalten, bei genügender Länge ein wenig abgebogen wird, ist aber noch in seiner Länge unverändert und auch noch nicht dehnbar geworden. Erst im Laufe der folgenden Tage schließt sich die Längenkontraktion an, und je weiter sie fortschreitet, um so größer wird die Dehnbarkeit unter Abnahme der Zugfestigkeit. Auch wenn das Endstadium erreicht und der Faden völlig schlaff geworden ist — er ist dann, statt weiß wie nach Wasserquellung, gelblich durchscheinend —, bleibt die Dehnbarkeit hinter der eines wassergequollenen Fadens zurück und unterscheidet sich hauptsächlich durch die geringere Geschwindigkeit, mit der die Dehnung und besonders die auf die Entlastung folgende elastische Zusammenziehung vor sich gehen. Die Form- und Längenänderungen bei Belastung und Entlastung haben sich gegen Widerstände durchzusetzen, die durch das zähflüssige Glyzerin gebildet werden. Durch innere Reibung ist das elastische System stark gedämpft und nicht mehr zu Schwingungen zu bringen. Es ist ein typisch viskös-elastisches System geworden, in dem das Glyzerin als Weichmacher und zugleich als Dämpfungsmittel und Reibungswiderstand funktioniert.

Über die Dehnbarkeit und die beim Glyzerinfaden besonders träge Nachdehnung unterrichtet folgendes Versuchsbeispiel:

Ein Fibrintrockenfaden von 71 cm Länge und 58 mg Gewicht hat im Verlauf einiger Tage durch Glyzerinquellung die Länge 60 cm und das Gewicht 180 mg angenommen und wird an einem Stativ senkrecht ausgehängt. Infolge der Nachdehnung ist, besonders bei den höheren Gewichten, die Länge wesentlich von der Belastungsdauer abhängig. Die größte Dehnung durch das nahe an die Zerreißgrenze herangehende Gewicht 30 g bewirkte eine Dehnungslänge von nur 145 Proz. der Anfangslänge, doch ist zu berücksichtigen, daß der Fibrinfaden selbst vor der Trocknung von 48 auf 71 cm gedehnt worden war.

Belastung in g	Länge in cm
0	60
10	69
15	72
20	77
10	73
30	87
10	80
10 nach 2 Min.	77
0	65
0 nach einigen Stunden	60

Da das Glyzerin nicht verdunstet und sich auch nicht zersetzt, kann das aus dem Glyzerin herausgenommene Fibrin an der Luft beliebig lange aufbewahrt werden. Da es ferner auf den Durchtränkungsgrad ankommt, ob das Fibrin nur etwas biegsam und weich oder stark durchweicht und dehnbar geworden ist, ermöglicht die Glyzerinbehandlung, die Materialbeschaffenheit beliebig abzustufen. Da Glyzerin und Wasser ineinander löslich sind, kann ein glyzerindurchquollenes Fibrin in Wasser wieder ausgewaschen und in ein wasserdurchtränktes, an der Luft austrocknendes Fibrin verwandelt werden; es kann aber auch umgekehrt die Glyzerindurchtränkung wesentlich beschleunigt werden, wenn sie statt am lufttrocknen Fibrin am vorgetrockneten Fibrin angreift, wo noch das Wasser dem Glyzerin die Maschen weit und je nach dem erreichten Grad der Vortrocknung verschieden weit gehalten hat. Es lassen sich auf diese Weise weiße Filme herstellen, die durch das Glyzerin an ihrer Oberfläche feucht klebrig sind und sich etwa wie ein nasses Tuch oder sehr weiches Leder anfühlen.

Die Frage, ob Wasser und Glyzerin als Füllflüssigkeiten nur mechanische, rein physikalische Wirkungen haben oder ob sie nicht auch chemisch wirksam sind, sei einstweilen zurückgestellt. Sicherlich tritt die chemische Wirkung viel stärker hervor, wenn statt Wasser Formaldehydwasser, 4proz. Formol, verwendet wird, das dem formolbehandelten Fibrin charakteristische Eigenschaften verleiht. Während ein getrockneter Fibrinfaden in Wasser sich zu einem Spiralknäuel aufwickelt und dann wieder entrollt, ist die Krümmung und Längenschrumpfung in Müller'scher Flüssigkeit (Kaliumbichromat 2,5, Natriumsulfat 1,0, Aq. dest. 100,0) langsamer und schwächer, in Zenker'scher Flüssigkeit (Sublimat 5,0, Eisessig 5,0 Müller'sche Flüssigkeit 100,0) noch geringer und bleibt in 4 Proz. Formol bis auf geringfügige Andeutungen aus. Die Verkürzung, die der gedehnt getrocknete Faden in Formol erfährt, beträgt nur wenige Prozent; der Faden ist kaum verdickt, ganz wenig elastisch dehnbar, aber gut biegsam und nicht spröde, so daß er sich einfach und doppelt knoten läßt, ohne zu zerreißen, von guter Zugfestigkeit. Nach genügend langem Aufenthalt in Formol ist er in Wasser zu überführen, ohne sich weiter zu ändern; ja sogar in kochendem Wasser quillt er weder noch verkürzt er sich. Er ist wasser- und kochfest geworden, so daß er durch Kochen sterilisiert und in Wasser aufbewahrt werden kann. Zugleich ist er für Verdauungsfermente unangreifbar geworden, wie der folgende Versuch zeigt.

Vier 5 cm lange Stücke eines Fibrinfadens kommen in vier verschiedene Flüssigkeiten, Wasser (1), Müller'sche Flüssigkeit (2), Zenker'sche Flüssigkeit (3) und Formol (4). Nachdem sie 4 Stunden in den Flüssigkeiten zugebracht haben, kommen sie alle in Salzsäure-Pepsinlösung. Von ihnen sind (1) und (2) nach 2 Stdn. bis auf kleine Spuren aufgelöst, (3), das durch die Fixierung gelbbraun gefärbt und gehärtet war, braucht mehrere Stunden, bis es sich unter Quellung weißlich aufgehellt hat, und 24 Stdn. bis zur Auflösung, (4) bleibt unverändert dünn und fest, ist nur etwas kürzer und dehnbarer geworden.

Welchen Grad die Formolhärtung erreicht, hängt von der Konzentration und von der Einwirkungsdauer ab und läßt sich an der durch heißes Wasser erzielbaren Verkürzung kontrollieren. Wie sich zeigt, vollzieht sich an dünnen Fäden, die dem Flüssigkeitseintritt große Oberfläche bieten, der Hauptteil der Härtung schon in den ersten Minuten, während die letzten Reste der Härtung immer längere Zeit in Anspruch nehmen, und bleibt die Härtung durch Lösungen von geringerem als 4 Proz. Formolgehalt, wenigstens in den untersuchten Zeiten, unvollkommen.

5 je 10 cm lange Stücke eines dünnen Fibrinfadens kommen in Formolkonzentrationen von 0—4 Proz. für 4 Stunden, danach in kochend heißes Wasser. Da die Ausgangslänge 100 mm ist, sind die Zahlen zugleich Prozentzahlen.

Formol Proz.	Länge in mm	Länge nach Erhitzen in mm
0	52	30
1	79	76
2	86	84
3	90	89
4	93	92

Auch an Filmen, die aus rechteckigen Küvettenkoagula hergestellt sind, ist die Formolhärtung durchführbar in den beiden, schon am Glyzerin beschriebenen Modifikationen, entweder am lufttrocknen oder am verschieden weit vorgetrockneten Film, wobei das letztere Verfahren einfacher und bequemer ist. Je nach dem Grade der Vortrocknung ist der Formolfibrinfilm in feuchtem Zustand entweder dick, weiß und weich, dehnbar und weniger zugfest oder dünn, glasig durchscheinend, wesentlich fester und haltbarer. Da die durch Formolbehandlung härter gewordenen Filme, die in feuchtem Zustand in ihrer Konsistenz etwa an derbes Packpapier oder dünnes Leder erinnern, durch Lufttrocknung schrumpfen, kann man sie im Anschluß an das Formolbad durch Glyzerinbad luftbeständig machen und das überschüssige Glyzerin durch kurzdauerndes oberflächliches Auswaschen entfernen und hat damit ein Produkt, das für technische, industrielle Verwertung in Betracht käme, wenn das Ausgangsmaterial in beliebiger Menge zur Verfügung stünde. Durch Zusammenpressen zweier vorgetrockneter Fäden oder Filme, nachfolgende Trocknung und Härtung lassen sich auch getrennte Stücke miteinander zur Vereinigung und Verwachsung bringen, bei Fäden am einfachsten in der Form der Verzwirnung, indem zwei nebeneinander hängende Fäden durch eine gemeinsame Klammer am unteren freien Ende erfaßt und umeinander rotiert werden. Nachdem die Fäden durch diese oder eine andere Verzwirnungsmethode in engen Spiralen umeinandergewickelt und getrocknet sind, fühlen sie sich infolge der rhythmischen Unebenheiten rauh statt wie sonst glatt an. In Wasser gebracht, fangen sie an, unter Quellung in der dem Aufwickeln entgegengesetzten Richtung zu rotieren, bis sie sich abgewickelt haben, haften aber an der noch erkennbaren „Naht"stelle fest aneinander. Werden die Fäden dagegen nach dem Verzwirnen und Trocknen in Formol gebracht und darin mehrere Tage belassen, so sind sie, da das Formol die Quellungsbewegungen verhindert, in der verzwirnten Lage geblieben und außerdem fast ganz glatt und gleichmäßig geworden und lassen nur noch an einzelnen Stellen taktil und optisch die spiralige Verzwirnung erkennen. Solche Fäden sind nun außerordentlich zugfest, etwa wie eine Darmsaite oder ein Catgutfaden haltbar und lassen sich auch wie eine Darmsaite verwenden, indem sie einen von Dicke, Länge und Spannung abhängigen reinen Ton geben, oder würden, da sterilisierbar, zur chirurgischen Naht zu gebrauchen sein.

Durch die geschilderten Verfahren sind allerlei Materialien entstanden, die dem uneingeweihten Betrachter nichts von ihrer Herkunft verraten, meterlange dünne Fäden wie Haare, dickere haltbare Fäden wie Darmsaiten, weich biegsame dicke Fäden wie Pflanzenstengel, aber von merkwürdig elastischer Nachgiebigkeit, breitere dickere Bänder, hart und beim Biegen elastisch federnd wie Fischbein, kürzere wie Borsten oder Gräten und Stacheln, weiße feuchte schlaffe Fäden von ausgesprochen kautschukartiger Elastizität, eingetrocknete, längsfaserige harte und brüchige Bänder, fast wie eingetrocknete Muskeln aussehend und sich beim Einwerfen in Wasser unter Breitenzunahme und Krümmungen verkürzend, dickere Platten wie aus Horn, Scheiben, die der Anatom vielleicht für Gelenkmeniski halten kann, erweichte weiße oder durch Chromierung gelbe und braune Filme, die an Tuch oder zartes Leder erinnern, hauchdünne Folien, trocken, knitterig und durchscheinend, die, auf die Handfläche gelegt, sich wölben wie Gelatinefolien, aber alle aus ein und demselben Material, dem Fibrin. Es ist die Frage, wieweit sich die Technik dieses kostbaren, verarbeitungsfähigen, leider freilich nur in so großer Verdünnung von der Natur im Blute zur Verfügung gestellten Materials bemächtigen kann. Aber ohne diese Frage hier zu erörtern, werden wir versuchen, das Material dadurch noch genauer kennenzulernen, daß wir es mit verwandten, seit langem bekannten Stoffen vergleichen, die Beziehungen zwischen ihnen aufsuchen und so dem Fibrin seine Stelle inmitten der großen Gruppe der Natur- und Kunststoffe anweisen.

Fibrin im Vergleich mit andern Faserstoffen.

Fibrin und Kollagen.

Als nah verwandt zeigt sich hier das Kollagen mit seinen mannigfaltigen Derivaten, den kollagenen Fasern des Bindegewebes und anderer Stützsubstanzen, den sie häufig begleitenden, wenngleich durch Färbbarkeit (Pikrofuchsin) und Verdauungsresistenz verschiedenen elastischen Fasern, den durch Kochen gewonnenen Spaltprodukten Glutin, Leim und Gelatine, dem durch Gerbungsverfahren aus dem Bindegewebe hergestellten Leder. Der gedehnt-getrocknete harte Fibrinfaden, der bei Verwendung einer kleinkalibrigen Gerinnungsröhre eine mikroskopische Dicke erhalten kann, erscheint im Stadium mäßiger Durchtränkung, das besser durch Glyzerin als durch Wasser im Dauerzustand erzielbar ist, unverkürzt, stark doppelbrechend, weich und

biegsam verschieblich aber längenbeständig und zugfest, der kollagenen Faser vergleichbar, im Stadium starker Durchtränkung dagegen nach Verkürzung wenig oder nicht doppelbrechend, nur durch Dehnung doppelbrechend, stark dehnbar und hochelastisch, der elastischen Faser vergleichbar. Es ist erstaunlich, wie geringe Einflüsse genügen, um seine Eigenschaften scheinbar tiefgreifend zu modifizieren. Ähnlich ist von der kollagenen zugfesten Sehne seit langem den Histologen und Physiologen bekannt, wie sie durch kochendes Wasser unter Schrumpfen und Verlust der Faserstruktur zu einem scheinbar homogenen, glasig durchscheinenden, elastisch dehnbaren Gebilde wird, dem aber eine Dehnung in der Kälte seine Struktur, Doppelbrechung und ursprüngliche Beschaffenheit weitgehend zurückgibt (L. Hermann, Engelmann, Ewald, Schaffer, Wöhlisch). Es könnte scheinen, daß es sich bei der Sehne nicht um Quellung handelt, da auch eine trocken erhitzte, auf erwärmtes Quecksilber gelegte Sehne dieselben Veränderungen ohne Gewichts- oder Volumenvermehrung erfährt. Doch ist zu berücksichtigen, daß eine frische Sehne noch immer genügend Wasser in ihren feinsten Spalträumen enthält, das nur seinen Ort zu wechseln braucht. So sind Wärmequellung und ähnlich Säure- und Laugenquellung, wie sie, ihrer Beziehung zum Muskel wegen, Engelmann und v. Fürth sorgsamst untersucht haben, als Wassereinlagerung verständlich und werden durch den Vergleich mit dem wesentlich einfacheren, halbkünstlichen Fibrinfaden erläutert. Denn beim Fibrin, dessen vom Makroskopischen bis ins Submikroskopische hineingehende Filzwerk-, Maschen- und Netzstruktur wir von vornherein unserer Betrachtung zugrunde gelegt hatten, ist es klar, daß Form und Weite der Maschen von der Menge der zwischengelagerten Flüssigkeit bestimmt wird.

Ein Maschenwerk ist bei der Gerinnung auf jeden Fall gebildet, seien es dicht durcheinandergewürfelte kleinste mikroskopische Nadeln, seien es dickere Fäden in größerem Abstand. Indem bei der Trocknung die groben Maschen leerlaufen, die feineren durch Verdampfung sich entleeren, rücken die Maschen enger und enger zusammen, ein Vorgang, der durch Dehnung beschleunigt wird, bis die noch feuchten Fibrinbestandteile in den Bereich molekularer Attraktion geraten und sich die „Attraktion“ makroskopisch verrät durch eine die Längsdehnung überwindende Kontraktion. Da es sich um Bindungen zwischen den Molekülen unter Wasseraustritt handelt, ist hier die Grenze zwischen Physik und Chemie erreicht, wo die van der Waals'schen Kräfte zu Nebenvalenzbildungen und Kondensationen führen. Die innere Beweglichkeit oder Festigkeit wird immer weniger von der leichter beweglichen Flüssigkeit, immer mehr von den sich untereinander verhakenden Mizellen und Molekülen bestimmt. Erst mit der Austreibung der letzten Flüssigkeitsprozente (8—10 Proz. des Trockengewichts) gewinnt der Stoff den höchsten Grad von Starrheit und Festigkeit, freilich auch von Sprödigkeit und Brüchigkeit, so wie es auch von manchen Kunstharzen (Bakelit, Pollopas, Trolit u. a.) bekannt ist, daß sie nach langem Aufenthalt im Trockenofen eine Sprödigkeit erhalten, die sie im nur lufttrockenen Zustand nicht haben. Eindringende Feuchtigkeit, auch hygroskopisch angezogene Luftfeuchtigkeit, besetzt den Platz, der vorher durch intermolekulare Bindungen eingenommen war, sprengt chemisch hydrolytisch die lockeren Nebenvalenzbindungen, wesentlich unterstützt und beschleunigt bei Anwesenheit der aktivsten Wasserstoff- und Hydroxylionen, und gibt dem Stoff die innere Beweglichkeit, die Biegsamkeit zurück, ohne ihm zunächst die durch Zug erteilte Ausrichtung (Doppelbrechung, Röntgendiagramm) und die gegen dehnende Kräfte behauptete Längenbeständigkeit zu nehmen, solange die Zahl der zwischenmolekularen Bindungen noch groß genug ist. Je geringer ihre Zahl wird, um so mehr überwiegt das durch den Binnendruck der Flüssigkeit, die Oberflächenkräfte, bedingte Bestreben, die Maschen abzurunden, die Flüssigkeitsräume der Kugelform anzunähern, und es stellt sich ein Gleichgewicht her zwischen dem die Maschenräume streckenden und verengenden Zuggewicht und dem sie weitenden und rundenden Gegenzug durch den Binnendruck der eingefangenen Flüssigkeitströpfchen. Die von anderer Seite als thermodynamisches Problem behandelte Verschiebung des „Schmelzpunktes“ einer thermischen Kontraktion bei wechselnder Spannung (Wöhlisch, K. H. Meyer) wird von diesem Gesichtspunkt aus leicht anschaulich und verständlich. Das System ist unter Kontraktion elastisch dehnbar geworden, das Stadium der kollagenen Faser ist in das Stadium der elastischen Faser übergegangen. Es liegt hiernach nahe, den Unterschied zwischen der kollagenen und der elastischen Faser in der Zahl der die Eiweißmoleküle untereinander festhaltenden „Brücken“ und „Vernetzungen“ zu sehen.

Beim Fibrin ist die Aktivität des Wassers, erst recht des durch höhere Temperatur in Dissoziation und Wärmebewegung verstärkten oder

des angesäuerten und alkalisch gemachten Wassers zu groß, als daß es leicht gelänge, es im Quellungsstadium der kollagenen Faser zu halten. Es gelingt aber durch zwei Hilfsmittel, entweder durch Verwendung einer anderen das Wasser ersetzenden weniger aktiven Flüssigkeit oder durch Vermehrung und Verstärkung der Brücken. Das erste tut das Glyzerin, das zweite das Formol.

Glyzerin ist nicht so inaktiv wie der Alkohol, der zwar durch seine größere „Kapillaraktivität" das Wasser verdrängt und entzieht, aber mit geringer Oberflächenspannung und fehlenden H- und OH-Ionen nur adsorbiert wird und schnell wieder verdunsten kann, und nicht so aktiv wie das Wasser. Es hat gegenüber dem Äthylalkohol mehrere Hydroxylgruppen, ist aber sonst durch höheres Molekulargewicht und besonders durch seine geringe innere Beweglichkeit, große Viskosität, im Nachteil. Es braucht Tage, um ein trocknes Fibrin in das Stadium der kollagenen Faser, und weitere Tage, es in das Stadium der elastischen Faser zu überführen. In beliebigem Zeitpunkt ist der Quellungsprozeß zu unterbrechen und wegen der fehlenden Verdunstung in dem erreichten Zustand festzuhalten. Nachdem der stärkste Quellungsgrad erreicht ist, macht sich die Viskosität des Glyzerins, in dicken Fäden stärker als in dünnen Fäden, in der viskös-elastischen Beschaffenheit des Systems geltend. An Stelle des Glyzerins lassen sich auch andere ölige Flüssigkeiten und Schmiermittel einführen, was weiter zu untersuchen bleibt.

Das zweite Hilfsmittel, das Formol, das hier zugleich als Repräsentant für die große Gruppe der Härtungs- und Gerbmittel steht, ist der Chemie, der Industrie und auch der histologischen Technik in seiner Wirkung auf die Eiweiße bekannt. Es genügt, an die Umwandlung des Kaseins in Galalith oder an die Ledergerbung zu erinnern. In neuerer Zeit ist festgestellt, daß Formaldehyd Insulin und Epithelkörperchen inaktiviert, Diphtherietoxin und Ricin entgiftet, ohne deren Antigennatur zu zerstören, die Viruswirkung des Tabakmosaikvirus vernichtet, ohne dessen Teilchengröße und Kristallform zu ändern (Dirscherl), was alles zeigt, daß Formaldehyd sich mit Eiweißen verbindet und wirksame Gruppen mit Beschlag belegt. Für die Blutgerinnung läßt sich das Formol dadurch als wirksam nachweisen, daß es die Gerinnung hemmt. 1 ccm einer 1 proz. Formollösung zu 20 ccm Plasma verzögern, größere Dosen verhindern die Gerinnung. Durch seine Aldehydgruppe ist es vorzugsweise zu Kondensationen befähigt, sowohl zu Kondensationen mit sich selbst wie bei den Polyoxymethylenen als auch mit andern Molekülen wie etwa beim Phenoplast, und damit vorzüglich geeignet, die Brücken zu bilden, die den molekularen Zusammenhang verfestigen und die Quellbarkeit begrenzen. Das Verhalten des Fibrins liefert hierfür ein charakteristisches Beispiel. Die Schnelligkeit, mit der das Formolwasser die Brücken bildet, ist fast so groß wie die Schnelligkeit, mit der es eindringt, so daß es am getrockneten Fibrin die Quellung auf ein geringes Maß beschränkt, die anisotrope Quellungskontraktion oder das Abwickeln verzwirnter Fäden verhindert oder ein beliebig weit vorgetrocknetes Fibrin in seinem Stadium festhält, so daß es sich ohne Änderung in Wasser aufbewahren läßt. Die Festigkeit der gebildeten Zwischenbindungen ist so groß, daß weder aktiviertes Wasser (Kochresistenz) noch proteolytische Fermente (Verdauungsresistenz) sie zu sprengen vermögen. Dem Fibrin, das gegenüber dem Fibrinogen schon denaturiert ist, hat das Formol eine noch höhere Stufe der Denaturierung erteilt. Daß sich in manchen Fällen die Kombination von Härtung und Schmierung bewährt, um das Material luftbeständig zu machen, wurde schon beschrieben.

Die Beziehungen zwischen dem Fibrin, dessen Textur verhältnismäßig klar vor Augen liegt, und dem Kollagen lassen sich noch weiter ins einzelne verfolgen. Der fibrilläre Bau, der dem ursprünglich wirren Flechtwerk des Fibringerinnsels ersichtlich erst durch die Dehnung erteilt wird, äußert sich am gedehnten Fibrinfilm in seiner bevorzugten Längsspaltbarkeit, am gedehnt-getrockneten Fibrinfaden darin, daß er beim Zerbrechen gelegentlich in feinere Fäserchen aufsplittert und, der Pepsinverdauung unterworfen, bevor er sich völlig auflöst, leicht in feinste Fibrillen zerfällt. Ebenso ist von der kollagenen Faser, die im Bindegewebe als gewelltes Faserbündel erscheint, bekannt, daß sie sich in immer feinere Fibrillen zerlegen läßt, deren Feinheit nur durch die mikroskopische Sichtbarkeit eine äußerliche Grenze gesetzt ist. Nageotte ist es gelungen, kollagene Fasern aufzulösen und durch Salzzusatz und Rekoagulation neuzubilden in einer Weise, die stark einem Gerinnungsvorgang ähnelt. Die Auflösung, zu der sich die Sehnen des Ratten- oder Mäuseschwanzes eignen, muß sehr vorsichtig, durch Essigsäure 1:20000 bis 1:25000 geschehen, damit das Kollagen nicht zu tiefgreifend zersetzt wird, und führt im Verlauf von Tagen zu einer trüben Flüssigkeit, die sich durch auffallend hohe Viskosität auszeichnet und um so viskös er ist, je

schwächer die Essigsäurekonzentration war. Aus dieser Lösung entstehen, je nach der Konzentration des zugesetzten Salzes, ultramikroskopisch kleine feinste Nadeln oder feinere und dickere Fädchen oder auch nur helle glänzende Körnchen, es finden sich also die drei Formen, die wir bei unsern ultramikroskopischen Untersuchungen der Blutgerinnung als die typischen Erscheinungsweisen bei der Fibrinkristallitbildung kennzeichnen konnten (Ebbecke und Knüchel). Ebenfalls wie bei der Gerinnung spielt die Oberflächenkatalyse eine Rolle, da gerade die Objektträgerdeckglaspräparate eine gute Ausbildung von Fädchen und Fibrillen zeigen, die von der Objektträgeroberfläche oder Deckglasunterfläche wie von einer Basalmembran ausgehen. Andere Sehnen als vom Ratten- oder Mäuseschwanz werden durch die verd. Essigsäure nicht zur Auflösung gebracht, sondern erfordern eine quellende Vorbehandlung mit normal-Na_2CO_3. Hier sind auch die nadelartigen Fibrillen im kranialen Schwimmblasenanteil von Fischen zu erwähnen, die bei 57° C thermische Verkürzung erfahren, sich dann auflösen und deren Lösung zu Fischleim gelatiniert. Fauré-Fremiet und Garrault konnten solche isolierten und getrockneten Nadeln durch $\frac{n}{2500}$ Ameisensäure unter Quellung auflösen zu einer leicht opaleszierenden, äußerst zähen Lösung und durch Zusatz von Kochsalz (1—2 Proz.) aus der Lösung feine glänzende, 20—30 μ lange, deutlich doppelbrechende Nadeln und größere und dickere fibrillenartige Gebilde entstehen sehen. Ferner ist die Beobachtung der Histologen (Schafer) kurz anzuführen, die das Vorkommen elastischer Substanz in Form von Fasern, Netzen, Platten, Häuten aber auch von Körnern und das Auftreten von Körnern beim künstlichen Zerfall elastischer Fasern bemerken.

Neben diesen morphologischen Beziehungen sind die chemischen Beziehungen hervorzuheben, die vor allem in den Formolversuchen von A. Ewald zutage treten. In Fortsetzung der Versuche von Rollett, Hermann und Engelmann legt er die haarfeinen Sehnen, wie sie vom Mäuseschwanz gewonnen werden, in Wasser und beobachtet bei langsamem Erwärmen des Wassers, wie sich die Sehne bei etwa 65° langsam unter leichter Krümmung etwas verkürzt, dann sich unter stärkerer Kräuselung weiter zusammenzieht und schließlich auf $^1/_4$ der ursprünglichen Länge zusammenschnurrt, wobei sie dicker wird und glasig quillt (vgl. die S. 139 beschriebene Fibrinkräuselung), bestätigt den Befund Rollett's, daß eine Sehne, die durch Spannung mechanisch verhindert wird, sich in heißem Wasser zu verkürzen, dadurch zugleich an der Quellung verhindert wird und ihre starke Lichtbrechung behält, und fügt hinzu, daß eine Sehne, die in Wasser von 70° auf etwa 30 Proz. der ursprünglichen Länge verkürzt war, sich danach wieder elastisch, ohne zu zerreißen, auf die ursprüngliche oder sogar noch größere Länge dehnen läßt und dabei fast vollkommen opak wird. Besonders aber findet er, daß eine Sehne, die zwei Tage lang in eine 4proz. Formaldehyd enthaltende Formollösung gelegt und dann gewässert ist, nun die Quellungsfähigkeit in Säuren und auch die Verdaulichkeit in Pepsin verloren hat. Solche vorbehandelten Sehnen werden erst durch 93° zur Verkürzung auf $^1/_3$ der Länge gebracht, um sich, bei Abkühlung des Wassers, schnell und stark unter „wurmartigen Krümmungen", von selbst, ohne Gegenzug, wieder auszustrecken. Er unterscheidet infolgedessen am Formolkollagen drei Zustandsformen (loc. cit. S. 142):

I. normale Länge, opak, doppelbrechend.
II. $^2/_3$ der normalen Länge, opak, doppelbrechend.
III. $^1/_3$ der normalen Länge, etwas gequollen, nicht doppelbrechend.

I. geht in III. über in Wasser von 93°; III. geht in II. über beim Übertragen aus dem heißen in kaltes Wasser; II. geht in III. über in Wasser von 69°; II. geht in I. über bei längerem Liegen in kaltem Wasser.

Diese wichtigen, wie es scheint, wenig bekannt gewordenen Versuche Ewald's gaben den Anstoß zu den geschilderten eigenen Versuchen am Formolfibrin, wobei sowohl die Ähnlichkeit wie die Unterschiede bemerkenswert sind. Das Fibrin, das sich durch Kochen in Wasser nicht zu Gelatine und Leim auflösen läßt, obgleich es dabei klebrig wird, ist nach der Vorbehandlung mit 4 Proz. Formol fast vollkommen an der Verkürzung auch in heißem Wasser verhindert, und in den Fällen, wo die Formolisierung durch Verwendung geringerer Konzentrationen und kurzer Aufenthaltsdauer unvollständiger war, gelang es nicht, die spontane Wiederverlängerung eines hitzeverkürzten Fadens in kaltem Wasser zu beobachten. Die Brücken, die in beiden Fällen durch das Formol gebildet werden und zur Quellungs- und Verdauungsresistenz führen, scheinen danach im Fall des Fibrins weniger nachgiebig, vielleicht auch zahlreicher zu sein. Dennoch ist die Übereinstimmung groß genug, um den Gedanken nahezulegen, daß Fibrin und Kollagen nahverwandt, fast nur verschiedene Modifikationen sind, so wie das Kollagen in der

Schwanzsehne der Maus eine Modifikation des Kollagens aller andern Sehnen darstellt, die schon durch verdünnte Säuren und nicht erst durch verdünnte Laugen zur Lösung gebracht wird, und so wie ein kurz in heißem Wasser gequollenes und danach getrocknetes Kollagen ein modifiziertes, angreifbarer gewordenes Kollagen geworden ist. Wenn es erlaubt ist, das Peptisieren und Aufspalten des Kollagens in heißem Wasser als ein verschieden tiefgreifendes Depolymerisieren zu betrachten, so ist es auch vorstellbar, daß das Kollagen in verschieden hohen Polymerisationsstufen vorkommt. Jedenfalls ist das Fibrin von seiner Ausgangssubstanz, dem Fibrinogen, das zu den Globulinen gehört, soweit entfernt, daß es in viel größere Nähe zum Kollagen rückt und daß es berechtigt erscheint, das Fibrin den Skleroproteinen, den Gerüsteiweißen zuzurechnen.

Durch den Nachweis, daß Faden-, Nadel- und Körnchengerinnung als drei Gerinnungsformen zusammengehören, ist die Gelatinegerinnung, die wie die Agar-agar- und die Kieselsäuregelierung ultramikroskopisch unter dem Bilde der Körnchenbildung verläuft, nicht mehr grundsätzlich von der Fibringerinnung getrennt. Auch die Umwandlung der Gelatine aus der trocken spröden brüchigen Form in eine weich dehnbar geschmeidige Form ist leicht durch eine begrenzt quellende Flüssigkeit (kaltes Wasser, Glyzerin) zu erzielen. Die viel geringere Konsistenz des Gelatinegerüsts zeigt sich bei der Verwendung von Glyzerin darin, daß die begrenzte Quellung in einem Bruchteil der für Trockenfibrin erforderlichen Zeit, in weniger als einer Stunde, abgeschlossen ist. Dann ist die Gelatine dehnbar und von einer dem Dehnungsgrad entsprechenden Doppelbrechung. Eine ähnliche Konsistenz gewinnt sie durch ganz kurzdauerndes Eintauchen in warmes Wasser. Aber eine nur wenig stärkere Wasserwirkung genügt schon, um die Gelatine schleimig-fadenziehend zu machen, also in einen Zustand zu versetzen, der beim Fibrin nur durch starke Laugenquellung als ein der Auflösung vorhergehendes muköses Stadium erreicht wird. Die aus der stark gequollenen Gelatine gezogenen Fäden, die, wenn sie abreißen, an ihrem Ende zu einem Kugeltropfen zusammenschmelzen, können als Fäden, lufttrocken erstarrend, mit bleibender Doppelbrechung aufbewahrt werden. Ähnlich sind, wie kurz erwähnt sei, auch aus Schleimsekret, aus Mucin oder aus eintrocknendem Eiereiweiß feinste mikroskopische doppelbrechende Fädchen durch Lufttrocknung zu gewinnen. Hiernach sind den drei früher genannten Stadien, dem trockenspröden, dem kollagenartigen und dem elastisch dehnbaren, der muköse und der gelöste Zustand als Stadien der stärksten Durchtränkung und Auflockerung hinzuzufügen, die bei der Gelatine schon durch warmes Wasser, beim Fibrin erst durch starke Laugenwirkung entstehen. Auf Formol reagiert die Gelatine nach Art des Kollagens mit Verfestigung, Quellungsresistenz und reversibler Wärmekontraktion (Ewald).

Ein Gegenstück zu der thermischen Verkürzung der Kollagen- und Fibrinfäden liefern die Elastoidinfäden, die W. I. Schmidt beobachtet hat, hornige, im frischen Zustand wasserreiche Fäden aus den Flossen von Selachiern und auch Knochenfischen mit positiv einachsiger Doppelbrechung. Während sie im natürlichen Zustand praktisch undehnbar sind, verkürzen sie sich, im Wasser erwärmt, bei etwa 60° C beträchtlich unter Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung, werden hochelastisch dehnbar und nehmen beim Abkühlen spontan fast die ursprüngliche Länge und die alte Optik wieder an, verhalten sich also den formolisierten Kollagenfasern ähnlich. Diesen Beobachtungen von W. I. Schmidt haben Fauré-Fremiet und Mitarbeiter weitere Versuche hinzugefügt. Sie charakterisieren den Zustand des Elastoidin I zwischen 7° und 58° C durch den Elastizitätsmodul vom Mittelwert 71—42; die Verlängerung bis zum Zerreißen beträgt 1,7 Proz., die Zerreißspannung 0,8 kg pro qmm; bei der Umwandlungstemperatur dagegen, die von ihrer normalen Lage bei 62° durch Längsspannung oder Wasserentziehung höher rückt, ist der Elastizitätsmodul nur etwa 0,07, die Verlängerung 300 Proz. und die Zerreißspannung 0,3 kg pro qmm. Das Röntgenfaserdiagramm des Elastoidin I geht in das Diagramm einer amorphen Substanz beim Verkürzungsmaximum über. Zugleich ist das Elastoidin II für Trypsin angreifbar geworden.

Fibrin und Keratin.

Durch seinen Schwefelgehalt und die infolgedessen anzunehmenden Zystinbrücken zwischen den Eiweißfadenmolekeln bildet das Elastoidin den Übergang zu den als resistenteste Skleroproteine ausgebildeten Keratinprodukten, zu denen Horn, Schildplatt, Nägel, Hufe, Haare, Wolle, Federn gehören, die besonders reich an Zystinbrücken sind und deren Kenntnis durch die röntgenographischen Untersuchungen von Astbury und Mitarbeitern in letzter Zeit besonders gefördert ist. Die Schemata der gestreckten Polypeptidkette des β-Keratin, der zu Pseudo-

diketopiperazinringen gefalteten Modifikation des α-Keratin und der superkontrahierten Form sind allgemein bekannt geworden. Mit dem Seitenabstand 9,8 Å und der Rückgratdicke von 4,5 Å ordnet sich der Keratinrost den übrigen als Molekülgitter zusammengefügten Eiweißfadenmolekülen ein. Den verschiedenen Modifikationen entspricht das verschiedene mechanische Verhalten. Um die Beziehung zu den früher erörterten Zustandsformen deutlicher zum Ausdruck zu bringen, sei es gestattet, die sonst übliche Nomenklatur für das Keratin der im Vorhergehenden mehrfach gebrauchten Bezeichnungsweise anzugleichen. Wir hätten als Keratin I mit der gestreckten β-Keratin-Zickzackkette, mit starker Doppelbrechung und ausgeprägtem Faserdiagramm das praktisch kaum noch dehnbare Haar, das nach Heißwasserdehnung getrocknet und das durch stärkeres Austrocknen, namentlich bei fehlender Fett-(Talg)schmierung, auch hart, borstig und spröde werden kann. Es liegt entweder im „permament set" der Wolle, wie bei der Dauerwellenbehandlung der Haare, in der Modifikation vor, die ihre aufgezwungene Länge auch bei Benetzung beibehält, weil die durch Zug parallel ausgerichteten Fadenmoleküle nach längerdauerndem Aufenthalt im Dampfbad Zeit gehabt haben, sich mit ihren Seitenketten durch zahlreiche Zystinbrücken fest genug zu verankern. Hier müssen stärkere chemische Mittel, etwa sulfidhaltige Enthaarungsmittel und Laugen angreifen, um das Haar zu erweichen. Oder es ist im „temporary set" nur wenig verfestigt, so daß schon gewöhnliches Wasser seine Bindungen lockert. Es schrumpft dann auf etwa die Hälfte seiner Länge zusammen zum Keratin II (α-Keratin), dem natürlichen Zustand des Haares, das in kaltem Wasser hochelastisch dehnbar ist und dessen im Polarisationsapparat betrachtete, bei schwach pigmentierten blonden Haaren gut sichtbare Doppelbrechung bei Dehnung und Entspannung reversibel steigt und fällt. Durch heißes Wasser schließlich, das auch den Rest der noch vorhandenen hemmenden Seitenbrücken löst, wird es unter Schrumpfung auf etwa 30 Proz. der maximalen Länge zum superkontrahierten Keratin III, das die stärkste Dehnbarkeit hat und sein Faserdiagramm und seine Doppelbrechung einbüßt. Auch beim Keratin überrascht die weitgehende Ähnlichkeit mit dem für das Fibrin ausführlicher geschilderten Verhalten.

Vom Myosin, das mit seiner typischen Fibrillenbildung und seinen kontraktil-elastischen Eigenschaften ganz in diese Gruppe hineingehört, das aber eine genauere Besprechung erfordern würde, sei hier unter Hinweis besonders auf die Untersuchungen von H. H. Weber nur erwähnt, daß das Myosin nach Boehm und Weber ebenso wie der erschlaffte (im erschlafften Zustand getrocknete) Muskel das Faserdiagramm des α-Keratins (Keratin II) gibt. Es ist schwefelarm und weniger verfestigt als das Kollagen und Keratin, dem schwach gequollenen Fibrin, wie wir meinen möchten, vielleicht am meisten ähnlich und wird wohl wegen seines Mangels an vernetzenden Zystinbrücken dem Keratin so gegenübergestellt, wie der durch Schwefelbrücken vulkanisierte Kautschuk dem Rohkautschuk.

Nur andeutungsweise sei auch auf die neuerdings von der industriellen Technik unternommenen aussichtsreichen Versuche hingewiesen, auf synthetischem Wege durch Polymerisation aus einfachen Ausgangsprodukten lange Peptidketten künstlich aufzubauen, ein Weg, der auch der biologischen Betrachtung neue Einsichten verspricht. Carothers hat mit seinen Mitarbeitern seit 1929 die Polykondensation von Aminosäuren oder von Diaminen mit Dikarbonsäuren durchgeführt und Produkte (Polyamide) erhalten, die nach dem untenstehenden Schema lange Makromolekülketten bilden.

$$—NH(CH_2)_xCo—NH(CH_2)_xCo—NH(CH_2)_xCo—$$

oder

$$—NH(CH_2)_xNH—Co(CH_2)_yCo—NH(CH_2)_xNH—.$$

Am besten sind die Kondensationsprodukte aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin geeignet. Indem sie bei höherer Temperatur verflüssigt werden, lassen sie sich im Spinndüsenverfahren zu Fäden auspressen (Nylonfasern der Firma Du Pont de Nemours), die sich durch große Reißfestigkeit, Elastizität und Knickfestigkeit auszeichnen, so daß sie den Wettkampf mit der natürlichen Eiweißfaser, der Wolle (Keratin) und der Seide (Seidenfibroin) aufnehmen können. Möglicherweise lehren solche Versuche auch einmal den Weg kennen, auf dem die Natur zum Aufbau ihrer Faserstoffe wie Fibrin gelangt, und würden dann von physiologischer und ärztlicher Bedeutung werden. Der durch Formolisierung von Kasein gewonnene Galalith wurde schon genannt, und da Blutgerinnung und Milchgerinnung häufig miteinander verglichen werden, steht dieser Kaseinstoff unsern Fibrinstoffen nahe. So wie das Milchkoagulum an Festigkeit wesentlich vom Blutkoagulum übertroffen wird und die Milchgerinnung ultramikroskopisch immer nur unter dem Bilde der körnigen, nicht der fädigen Gelbildung verläuft, so wird auch das Kasein vom Fibrin an wertvollen Fasereigenschaften übertroffen.

Fibrin und Kautschuk.

Obgleich der Kautschuk seiner chemischen Natur nach von den Eiweißen völlig verschieden ist, kann er doch als der bekannteste Vertreter der hochelastischen, kautschukelastischen Eigenschaften in der vergleichenden Übersicht nicht fehlen. In der Tat macht ein vorgetrockneter, noch feuchter Fibrinfaden, der, auf die doppelte Länge ausgezogen, beim Loslassen kräftig zurückschnellt und zurückschießt, ganz den Eindruck eines Gummifadens. Frühere Untersuchungen, die den Analogien zwischen Kautschuk und Muskel nachgingen (Ebbecke und Remberg, Ebbecke), hatten uns mit den mechanischen Eigenschaften vertraut und besonders auf die elastischen Nachwirkungen der Nachdehnung und Nachschrumpfung aufmerksam gemacht, die sich beim Kautschuk und beim Muskel und nun in ausgesprochener Weise beim Fibrin finden. Der Zeitfaktor und die Hysterese sprechen bei der Belastungslänge des Fibrinfadens entscheidend mit, erschweren die Darstellung seiner Elastizität in Form einer Dehnungs-Spannungskurve und verhindern ihre Erfassung durch eine mathematische Formel. Der Elastizitätsmodul, der für die dem Hooke'schen Gesetz folgenden Substanzen eine Konstante ist, wechselt für Kautschuk und Fibrin mit Belastungsgrad, Belastungsdauer und Temperatur, für Fibrin mit dem Flüssigkeitsgrad, wofür die Methode der Longitudinalschwingungen einen sinnfälligen Ausdruck gibt. Für beide Substanzen läßt sich der Zusammenhang von Doppelbrechung und Dehnungsgrad einerseits, von Kontraktilität und Dehnungsgrad anderseits leicht demonstrieren. Die Dehnung ist in beiden Fällen die Vorbedingung für die geordnete Struktur, die eine Kontraktion ermöglicht. Freilich, so auffällig die Ähnlichkeiten im Verhalten von Kautschuk und Fibrin sind, so ist damit noch nicht gesagt, daß ihnen der gleiche molekularmechanische Vorgang zugrunde liegt.

Über Struktur, Textur und Molekularmechanik.

In der vergleichenden Übersicht, die den Fibrinstoff mit dem Kollagen, Elastoidin, Keratin, Myosin, Kasein, Polyamiden und Kautschuk zusammenstellte, ist die Frage enthalten, wieweit die untereinander vergleichbaren elastisch-kontraktilen Eigenschaften dieser Stoffe auf eine gemeinsame Grundlage zurückgehen und wieweit es gelingt, zwischen Struktur und Materialeigenschaften die Beziehung herzustellen. Die Frage, die gegenwärtig für viele Natur- und Kautschukstoffe lebhaft erörtert wird, zwingt, auf die molekularen Dimensionen des Feinbaus einzugehen, und erfordert auch eine kurze Auseinandersetzung mit den zur Zeit vertretenen Anschauungen, die sich wohl in vier Hauptrichtungen gruppieren lassen und vier Bilder ergeben: Das Bild der Maschenstruktur, die durch Einlagerung von Füllstoffen oder von Flüssigkeiten unter der Wirkung der Quellung, Adsorption und Oberflächenspannung verändert wird, das Bild der langen Fadenmoleküle, die als Hauptvalenzketten von makromolekularer Ausdehnung gedacht, entweder wirr durcheinander liegen oder, da sie beweglich und verschieblich sind, in gemeinsamer Ordnung ausgerichtet werden, das Bild der Knäuelmoleküle, die neben der Makro-Brownschen Bewegung durch intramolekulare Verschieblichkeit der Kettenglieder und Mikro-Brown'sche Bewegung verschiedene Form annehmen und das Bild der mit vielen Seitenketten und reaktionsfähigen Gruppen versehenen langen Hauptvalenzketten, die zahlreiche sekundäre und weniger feste Bindungen innerhalb eines Moleküls oder von einem Molekül zum andern zu schließen oder abzubrechen vermögen. Morphologische, molekularphysikalische und rein chemische Denkweisen geben die Ingredienzien, die in verschiedener Mischung das Gesamtbild zusammensetzen. Für uns, die wir keineswegs über die Berechtigung der einzelnen Auffassungen zu urteilen haben, wird es sich nur darum handeln, zuzusehen, welches Bild den Eigenschaften unseres Fibrinstoffes am besten gerecht wird und welchen Beitrag die Untersuchungen am Fibrin zu den Strukturfragen liefern können.

Der Fall des Fibrins liegt insofern besonders einfach, als hier schon von seiner Entstehung her die Textur als dreidimensionales Filz-, Netz- oder Maschenwerk mit Sicherheit gegeben ist. In einem Extrem bildet es das makroskopisch sichtbare spinnwebfeine Schleiergewebe des nach starker Verdünnung geronnenen Plasmas, dazwischen stehen Bilder ähnlich einer Fadenalgenwatte (Frey-Wyssling), im andern Extrem steht das Fransen-Gel, wie es Gerngross, Hermann und Abitz für Kautschuk und für Gelatine schematisch annehmen, das fast wie eine verkleinerte Wiedergabe eines ultramikroskopischen Fibringerüsts aussieht und an dessen Dimensionen die von Wolpers und Ruska mit dem Elektronenübermikroskop gewonnenen Bilder der Fibrinkristalle heranreichen. So lag das Maschenstrukturbild von vornherein unserer Darstellung zugrunde und gibt in der Tat eine ausreichende Erklärung für eine große Zahl der Eigentümlichkeiten, die mit der Menge der in die Maschen ein-

gelagerten Flüssigkeit und mit der Art der Imbibitionsflüssigkeit variieren (vgl. S. 136 und S. 140). Die seit altägyptischen Zeiten bekannte Methode, einen starkgespannten trockenen Strick durch Benetzen mit Wasser zur Kontraktion und Arbeitsleistung zu bringen, veranschaulicht in gröbster Form den Übergang von einer Zustandsform in die andere. Denn der ausgespannte Strick, der sich starr und hart verhält, wird durch das eindringende Wasser unter Kontraktion zu einem elastisch-dehnbaren Gebilde. Wieviel dabei einer Quellung und wieviel der Oberflächenspannung zuzuschreiben ist, ist eine sekundäre Frage. Aber freilich zeigt gerade der grobe Vergleich deutlich, daß das Maschenbild unvollständig bleibt, wenn es nicht durch die molekularphysikalischen und chemischen Vorstellungen ergänzt wird. Nicht einmal die Wasserwirkung kann als rein physikalisch bezeichnet werden. Denn was in einem Fall das Wasser oder erst das hitzeaktivierte Wasser oder bei thermoplastischen Substanzen die Wärme allein erreicht, ist in einem andern Fall die Wirkung von Säuren und Laugen. Und wenn an einem Material die Veränderung bei einer reversiblen Auflockerung des Gefüges stehen bleibt, schreitet sie bei einem andern bis zu deutlich chemischen Wirkungen, hydrolytischer Zersetzung und Abbau in kleinere Molekülbruchstücke, über die muköse Einschmelzung bis zur Auflösung fort. Erst recht ist die Wirkung des Formols nur als eine chemische Wirkung zu verstehen, die durch Seitenkettenreaktionen und Brücken die Moleküle untereinander bindet und dem Gerüstwerk nicht nur eine andere Maschenweite, sondern auch andere Konsistenz gibt, aus dem Kristallgitter ein mehr oder weniger vereinheitlichtes dreidimensionales Riesenmolekül macht. An dem Gerüstwerk selbst greifen Wasser oder Wärme oder Chemikalien an, und es ist daher nicht gleichgültig, daß es sich beim Fibrin und allen zum Vergleich mit dem Fibrin herangezogenen Materialien um lange Fadenmoleküle handelt, die schon für sich nicht absolut starr sein können. Im Bilde des Maschenschemas ist durch gerichteten Zug eine Verlängerung bestenfalls bis auf 141 Proz. der maximal ungeordneten Ausgangslänge denkbar. Die Diagonale der Masche nähert sich vom Hypotenusenwert $\sqrt{2}$ (= 1,415) dem Werte 2. Wo die Verlängerung diesen Wert übertrifft — und das ist schon beim Fibrin (240 Proz. Dehnbarkeit), wenn auch weniger als beim Kautschuk der Fall —, muß der Zug außer der Maschenform auch die Molekülform ändern. So betrachtet, wird verständlich, warum so häufig die Aussagen der polarisationsoptischen und der röntgenographischen Untersuchung nicht ganz übereinstimmen, indem die erste Methode schon eine gute Ausrichtung, die zweite noch ein „amorphes" wirres Durcheinander angibt. Auch wenn die Maschen schon gestreckt sind, können die Moleküle des Gerüstwerks noch beliebig gestaltet sein, und nur der Molekülzustand wird durch das Röntgendiagramm erfaßt. Die letzten Prozente der Dehnung sind es demnach, die die größte Spannung erfordern und für die Ausprägung eines guten Faserdiagrammes entscheidend sind. Solange die Moleküle noch eine freie Beweglichkeit haben, die ihnen unter Umständen erst durch vermehrte Wärmebewegung und Lockerung von Zwischenbindungen erteilt werden muß, solange gelten auch die statistisch-kinetischen Betrachtungen, die entweder für die Moleküle als Ganze (Hock, Katz, Wöhlisch, Meyer, Susich und Valkó) oder auch für die Kettenglieder der Moleküle (Mark, W. Kuhn) angewendet werden, und die wir hier, so bedeutsam sie sind, nur kurz gestreift haben.

Vielleicht fördert es die Übersicht, wenn wir die Wirkung der Wärme und die der Flüssigkeitseinlagerung und entsprechend die wärmevariablen und die quellungsvariablen Modifikationen gegenüberstellen. Den thermoelastischen, thermoplastischen, thermokontraktilen Substanzen stehen dann die quellungselastischen, quellungskontraktilen Stoffe gegenüber. Beiden Gruppen ist gemeinsam, daß ihre Zustandsformen nicht durch die Angabe eines Aggregatzustandes als flüssig oder fest charakterisierbar sind. So wie die Gase von der Zustandsform der idealen Gase um so weiter entfernt sind, je näher ihre Temperatur an den Kondensationspunkt rückt, und so wie die echten Newton'schen Flüssigkeiten sich von den Flüssigkeiten mit innerer Struktur, mit elastischen und scherelastischen Eigenschaften unterscheiden, so sind bei den festen Substanzen, wie es von der Untersuchung der Gläser und Harze bekannt ist, mehrere Unterformen und Übergangsformen aufzufinden, etwa nach folgendem Schema (S. 151 oben).

Die Zustandsformen sind nach dem Grade der inneren Beweglichkeit geordnet. Wenn das Fibrin unter der Einwirkung hydrolytischer Spaltung gleichsam schmilzt, so wird der Kautschuk unter der Einwirkung der Wärme in sich selbst gelöst. Wenn dem Fibrin durch Wasserentzug die Beweglichkeit und Verschieblichkeit genommen wird, so werden beim Kautschuk die Moleküle durch die niedrige Temperatur stillgelegt. In allen Fällen ist die Sprödigkeit als

Zustandsform	Fibrin	Gelatine	Kollagen	Elastoidin	Keratin	Kautschuk
hornig, hart, spröde	Trocken-fibrin	trockener Zustand		getrocknet	Horn	gefrorener Kautschuk
biegsam, zugfest, undehnbar	1. Quellungs-stadium	—	kollagene Faser	kalt-gequollen	Haar	stark vulkanisiert
weich, hochelastisch dehnbar	2. Quellungs-stadium	durch kaltes Wasser	elastische Faser	erwärmt gequollen	Haar wasser- oder dampf-behandelt	schwach vulkanisiert
klebrig, schleimig, fadenziehend	chemisch gespalten und hydrolytisch abgebaut	durch warmes Wasser bei kurzer Einwirkung	durch kochendes Wasser	—	chemisch angegriffen	Rohkautschuk erwärmt
zähflüssig		bei längerer Einwirkung	nach längerem Kochen	—		Rohkautschuk bei hoher Temperatur

Stufe der geringsten inneren Beweglichkeit dadurch gekennzeichnet, daß bei ihr die Moleküle am meisten durch gegenseitige Bindungen zusammenhalten. Die Substanzen sind dann zugleich wenig knickfest, sie zerspringen beim Behämmern in kleine Stücke, die aber noch im Zerspringen ihren ungeordneten oder längsfaserigen Feinbau anzeigen (Hock, Meyer und Mark). Die Lockerung des Gefüges besorgt entweder die Wärmebewegung oder das hydrolytisch eingebaute Wasser, wozu in manchen Fällen schon die Luftfeuchtigkeit genügt, oder auch nur eine mechanische Zerteilung. Denn das Eisen, das als Block hart und unbiegsam ist, wird als feiner Draht geschmeidig biegsam, weil die nicht gestützten Randteile ausweichen können. So sind auch die dünnsten Fibrinfäden weniger spröde als die dicken. Zwischen dem biegsam zugfesten, praktisch undehnbaren Zustand und dem hochelastisch dehnbaren weichen Zustand liegen die feiner unterteilbaren Zwischenstufen, die als Formolkollagen I, II und III, als Elastoidin I und II, als β-, α- und superkontrahiertes Keratin bezeichnet wurden und, wenn es sich um Fäden handelt, am leichtesten an ihrer Längenänderung erkannt werden. In allen Fällen hängt der Grad der Kontraktilität und ebenso der Grad der Doppelbrechung von dem erreichten Ordnungsgrad ab, der dem System häufig erst durch äußeren Zug oder Druck aufgeprägt wird und der in ähnlicher Weise auch bei den natürlichen, unter Dehnungseinfluß stehenden Wachstums- und Regenerationsvorgängen an Fibrillen, Fasern, Lamellen und Balken entsteht, zum Beispiel beim Auftreten von Faserknorpel an Stelle von hyalinem Knorpel. In allen Fällen bedeutet die Kontraktion, wie es nunmehr durch die Untersuchungen zahlreicher Autoren feststeht, ein mit Abnahme der Doppelbrechung verbundenes Zurückgehen des geordneten Zustands in einen weniger geordneten Zustand größerer Wahrscheinlichkeit und größerer Entropie, so daß es sich für die Frage der Muskelkontraktion nun darum handelt zu entscheiden, welche Bedingungen dem Myosin, dem kontraktilen Faserstoff des Muskels, die verschiedenen Zustandsformen erteilen und welches der Modelle, das Keratinmodell, das Kautschukmodell oder das Kollagen-Elastoidin-Fibrinmodell, dem Myosin am nächsten steht.

Aus dem, wenn auch flüchtig skizzierten, theoretischen Bild geht hervor, an wievielen Punkten ein Einfluß auf die Materialeigenschaften des Fibrins und der ihm verwandten Substanzen angreifen kann, indem er die Zahl und Weite der Maschen, die Menge und Art der festgehaltenen Flüssigkeit, die Zahl und Festigkeit der Zwischenbindungen, schließlich sogar die Molekülgröße (Polymerisationsgrad) und Molekülform ändert. Ebensoviele Möglichkeiten bestehen, die Materialeigenschaften des Fibrins experimentell willkürlich zu modifizieren und den Naturstoff weiter zu verarbeiten, durch alle die, großenteils schon bei andern Eiweißarten gebräuchlichen Verfahren der Härtung und Fixierung, des Weich- und Geschmeidigmachens, der Gerbung und Färbung, wie sie im kleinen Maßstab die histologische Technik, im größten Maßstab die Textilindustrie verwendet, und wie sie nun auch für das Fibrin anwendbar sind. Obgleich im Vorhergehenden die Möglichkeiten keineswegs erschöpft sind, liegen doch die Grundzüge nunmehr vor.

Zusammenfassung.

Aus dem Blutfaserstoff Fibrin werden durch ein besonderes Verfahren — Gerinnung, Vortrocknung, Lufttrocknung, Formol- und Glyzerinbehandlung — lederähnliche Filme und haar- oder

darmsaitenähnliche Fäden hergestellt, deren Dehnbarkeit, Elastizität, Zugfestigkeit, Doppelbrechung und Quellung untersucht wird. Die Umwandlungen des Fibrins durch Flüssigkeitseinlagerung oder Flüssigkeitsentziehung aus dem starren in den biegsamen und aus dem undehnbaren in den hochelastisch dehnbaren Zustand und umgekehrt, das Auftreten eines viskös-elastischen Zustands mit besonders starker und verzögerter Relaxation, die Übergänge von starker Doppelbrechung zu schwacher oder fehlender Doppelbrechung unter dem Einfluß von Spannung und Quellung und die mit der Muskelkontraktion vergleichbaren Formen der Quellungskontraktion werden beschrieben und durch das Bild der Maschenstruktur veranschaulicht.

Im zweiten Abschnitt werden die Eigenschaften des so gewonnenen Fibrins mit denen anderer Eiweißfaserstoffe — Kollagen, Gelatine, Elastoidin, Myosin (Kasein, Polyamiden) und Keratin — verglichen und das Fibrin, das aus dem zu den Globulinen gehörenden Fibrinogen stammt, den Skleroproteinen zugeordnet. Einige Erklärungsmöglichkeiten des elastischen und kontraktilen Verhaltens werden erörtert.

Literatur.

Astbury, Fundamentals of fibre-structure (London 1933); Kolloid-Z. **83**, 130 (1938).
G. Boehm, Biochem. Z. **294**, 325 (1937).
Boehm und Weber, Kolloid-Z. **61**, 269 (1932).
Bucher-Basel, in Chemie und Physiologie des Eiweißes (Dresden und Leipzig 1938), 24.
W. Dirscherl, in Chemie und Physiologie des Eiweißes (Dresden und Leipzig 1938), 20.
v. Dungern, Z. Biol. **98**, 136 (1938).
U. Ebbecke, Pflügers Arch. ges. Physiol. **240**, 477 (1938).
Ebbecke und Knüchel, Pflügers Arch. ges. Physiol. **243**, 65 (1939).
U. Ebbecke und Remberg, Pflügers Arch. ges. Physiol. **240**, 137 (1938).
Th. W. Engelmann, S.-B. preuß. Akad. Wiss. (Berlin 1906); Pflügers Arch. ges. Physiol. **8**, 95 (1874).
A. Ewald, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **105**, 115 und 135 (1919).
E. Fauré-Fremiet, Arch. anat. micr. **32**, 249 (1936); J. Chim. physique **34**, 125 (1937).
E. Fauré-Fremiet und Garrault, Arch. anat. mirc. **33**, 81 (1937).
K. Felix, Handwörterbuch d. Naturwiss. III (Jena 1933), 141.
A. Fonio, Schweiz. med. Wschr. **1921**, 147; Hdb. d. norm. u. path. Physiol. VI, 1 (Berlin 1928), 371.
A. Frey-Wyssling, Submikrosk. Morphol. d. Protoplasmas u. seiner Derivate (Berlin 1938).
v. Fürth, Erg. Physiol. **17**, 363 (1919).
O. Gerngross, Hermann und Abitz, Biochem. Z. **228**, 409 (1930).
L. Hermann, Lehrb. d. Physiol. (Berlin 1910), 471; Pflügers Arch. ges. Physiol. **7**, 417 (1894).
R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).
Katz und de Rooy, Naturwiss. **21**, 559 (1939).
Kratky, in Fortsch. d. Chemie, Physik u. Technik d. makromolekularen Stoffe (München 1939), 191.
Mark und Philipp, Naturwiss. **25**, 122 (1937).
J. Nageotte, C. R. Soc. Biol. **96** (1927); **97** u. **98** (1928); **104**, 156 (1930).
A. Rollett, Stricker's Hdb. d. Gewebelehre **1**, 54 (1871).
J. Schaffer, Lehrb. d. Histologie und Histogenese (Leipzig 1922), 103, 107, 126.
W. J. Schmidt, Naturwiss. **12**, 269 u. 296 (1924).
W. J. Schmidt, Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma (Berlin 1937).
W. J. Schmidt, Protoplasma **29**, 300 u. 435 (1937).
Staudinger, in Fortschr. d. Chemie, Physik u. Technik d. makromolekularen Stoffe (München 1939), 25.
H. H. Weber, Erg. Physiol. **36**, 109 (1934); Naturwiss. **27**, 33 (1939).
E. Wöhlisch, Erg. Physiol. **34**, 406 (1932).
Wolpers und Ruska, Klin. Wschr. **1939 I**, 1071 und 1111.

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Vorst.: Prof. Dr. A. Küntzel).

Die Chemie der Mineralgerbung.

Von A. Küntzel (Darmstadt). (Eingegangen am 11. April 1940)

Einleitung: Das Problem der Gerbung.

Um das technische Problem der Gerberei verstehen zu können, muß man sich einmal überlegen, was mit den Häuten unserer Schlachttiere geschehen würde, wenn sie nicht in den Umwandlungsprozeß zu Leder eintreten würden: das wasserreiche, chemisch nahezu ausschließlich aus Eiweißstoffen bestehende Hautgewebe würde in kurzer Zeit durch bakterielle Zerstezung und die Gewebeautolyse empfindlich geschädigt werden. Hiergegen kann man nun zwar leicht durch Konservierungsmittel oder durch sofortiges Auftrocknen der Haut angehen, aber damit ist die Haut noch nicht in eine technisch brauchbare Form gebracht worden. Denken wir uns die frisch abgezogene Haut flächenartig aufgespannt (z. B. in einem Spannrahmen, wie er bei der Pergamentfabrikation angewandt wird), so trocknet sie unter einem geringfügigen Flächenverlust (etwa 10 Proz.) und unter einer sehr erheblichen Dickenabnahme (etwa 50 Proz.) zu einer brettartigen steifen Membran auf, deren Härte derjenigen einer gleich

dicken Gelatinetafel entspricht. Ebenso wie letztere ist die so getrocknete Rohhaut durchscheinend, vorausgesetzt, daß die Haare und Pigmente der Haarzone vorher entfernt wurden. Das eigentliche Problem der Gerberei besteht darin, die Haut in eine Trockenform zu überführen, in welcher sie die Weichheit und Schmiegsamkeit der lebnedigen Haut besitzt und auch dann wieder erhält, wenn sie vorübergehend wieder durchfeuchtet und danach getrocknet wird. Wenn man aus der Haut Leder machen will, so muß man also dafür sorgen, daß das Fasergewebe der Haut so auftrocknet, daß die Fasern nicht miteinander verkleben, sondern Zwischenräume zwischen sich offen lassen, wodurch das gesamte Hautfasergewebe eine einem Textilgewebe entsprechende Flexibilität bekommt, welches auch aus unverklebten, gegeneinander leicht verschiebbaren Fasern besteht (1).

Wenn wir näher untersuchen, worauf das eigentümliche Verhalten der ungegerbten Hautfasern beruht, beim Auftrocknen zu einer völlig homogenen Masse zwischenraumlos zusammenzukleben, während ein nicht weniger dichtes Gewebe oder ein Filz aus Haarfasern oder ein Seidengewebe unter Aufrechterhaltung der Faserindividualität aufzutrocknen vermag, so erkennt man, daß die Verklebung der Hautfasern beim Trocknen auf den besonderen physikalischen Eigenschaften der wassergetränkten Bindegewebsfaser der Haut beruht: diese Faser ist wegen ihres sehr hohen Wassergehaltes von etwa 75 Proz. außerordentlich weich, biegsam und plastisch verformbar, derart, daß die Oberflächenspannung, die in einem Wasserfilm besteht, welcher sich zwischen mehreren Fasern bzw. einzelnen Faserelementen ausbildet, diese zusammenzuziehen und zu enger Aneinanderlagerung zu zwingen imstande ist. In gleicher Weise werden auch die einzelnen Fäserchen eines feinen Haarpinsels, der in Wasser getaucht seine Borsten nach verschiedenen Richtungen ausstreckt, beim Trocknen an der Luft zusammengezogen und zu einem Schopf vereinigt.

I. Pseudogerbung.

1. Lederartige Auftrocknung nach Entwässerung der Haut in homogener Flüssigkeitsphase.

Die lederartige Auftrocknung der Haut läßt sich nun in sehr einfacher Weise dadurch erreichen, daß man die Haut in einer Weise entwässert, bei welcher sich Oberflächenspannungen nicht ausbilden können. Man muß also die Entwässerung in einer homogenen Flüssigkeitsphase vornehmen. Hierzu eignen sich nicht nur mit Wasser mischbare, eiweißfällende Lösungsmittel organischer Natur, sondern auch wässerige Lösungen von Salzen, welche kraft eines Aussalzeffektes das Fasereiweiß der Haut dehydratisieren. Dieser Entquellungsprozeß steht in vollkommener Analogie zu der Fällung von gelöstem Eiweiß durch Alkohol oder durch geeignete Salze. Bei dieser Eiweißfällung lagern sich die ursprünglich völlig gelösten Eiweißmoleküle in ähnlicher Weise aneinander wie kristallisationsfähige Stoffe, die durch eine Veränderung des Lösungsmittels oder sonst einen äußeren Einfluß unlöslich werden. Die Zusammenlagerung der Eiweißmoleküle führt jedoch wegen ihrer makromolekularen Natur nicht zu geordneten Kristallen, sondern zu lockeren Haufwerken, die noch viel Lösungsmittel eingeschlossen enthalten und daher trotz der verminderten Hydrophilie schlecht sedimentieren. Fällungen dieser Art werden auch Koazervate genannt (Kruyt und Bungenberg de Jong).

Läßt man den eiweißfällenden Einfluß auf das Hautfasersystem zur Einwirkung gelangen, dessen Molekularstruktur auch bei stärkster Hydratation von gittermäßiger Regelmäßigkeit ist, so hat die Dehydratation ebenfalls eine stärkere Aneinanderlagerung der Moleküle zur Folge, sie äußert sich jedoch in diesem Falle ganz anders als bei gelöstem Eiweiß, nämlich in einer Versteifung der Struktur. In der mikroskopischen Technik wird von diesem Einfluß von Eiweißfällungsmitteln Gebrauch gemacht, um weiches deformierbares Gewebe (z. B. das der Lunge) zu „fixieren“ oder zu „härten“, so daß es leicht in Schnittpräparate zerlegt werden kann. Man benutzt hierzu z. B. Alkohol. Auch beim Trocknen an der Luft werden die sehr weichen, deformierbaren Fasern fest und hart; der Umstand, daß die Fasern darüber hinaus hierbei miteinander zwischenraumlos verkleben (was, wie gesagt, durch den Gerbprozeß verhindert werden soll), macht aus der weichen Haut Feststoffe von ausgezeichneten, auch technisch wichtigen Verwendungsmöglichkeiten (Rohhautleder). Wenn die Entwässerung jedoch im homogenen Flüssigkeitsmedium durch Eiweißfällungsmittel stattfindet, werden die Fasern isoliert und in der ursprünglichen gegenseitigen Lagebeziehung einzeln entwässert und so, ohne als Ganzes miteinander zu verkleben, genügend versteift. Läßt man sodann die in flüssigem Medium mehr oder weniger weitgehend entwässerte und so „gehärtete“ Haut an der Luft trocknen, so können die geschilderten Oberflächenspannungserscheinungen in dem genügend versteiften Fasersystem keinerlei Deformierung mehr

hervorrufen. Die Haut trocknet auf wie ein durchfeuchteter Haarfilz oder ein Textilgewebe, also kurz gesagt lederartig.

Von diesem Verfahren macht man auch technischen Gebrauch, obwohl das Endprodukt dieses Prozesses — er wird aus Gründen des Preises nicht mit Alkohol oder Azeton durchgeführt, sondern mit billigen Aussalzungsmitteln in wässeriger Lösung — nicht echtes Leder und der Prozeß selbst nicht als echte Gerbung bezeichnet werden kann. Denn das so erhaltene Pseudoleder ist nicht genügend wasserunempfindlich: in Wasser gebracht, quillt es ziemlich leicht wieder auf, bis es den Zustand der ungegerbten Haut erreicht hat, und wenn man es dann wieder an der Luft trocknen läßt, wird es zu hornigem transparentem Pergament, so als ob es überhaupt keine gerberische Behandlung erhalten hätte. Trotz dieses Nachteils wird, wie gesagt, diese einfache „Aussalzung" der Haut technisch durchgeführt, z. B. bei Pelzfellen, bei denen eine Beschwerung des Gerbproduktes durch Einlagerung von gewichtgebenden Gerbstoffen sehr unerwünscht ist. Da die Verwendung von Pelzen die Gefahr einer Durchtränkung mit Wasser ausschließt (die nach außen getragenen Haare sind dank einer leichten Fettung hydrophob genug, um die eigentliche Haut vor der Berührung mit Regenwasser usw. zu schützen), so fällt die geringe Wasserfestigkeit wenig ins Gewicht.

Dieses Verfahren des Aussalzens wird in der Technik der Lederbereitung als „Pickeln" bezeichnet oder noch genauer als „Pickelzurichtung", wobei das Wort Zurichtung eine Umschreibung des Wortes Gerbung bedeutet, das in der Tat in diesem Zusammenhang besser vermieden wird. Für den Nichtfachmann erscheint jedoch auch ein auf diese Weise zugerichtetes Pelzfell als gegerbt, und da für diese Gerbung „Mineralstoffe" (nämlich außer Salz auch etwas Mineralsäure) verwendet werden, so muß bei einer Behandlung der Chemie der Mineralgerbung das Pickeln an den Anfang gestellt werden. Wir werden später sehen, daß in jedem System, in welchem eine echte Mineralgerbung erzeugt wird, Säure und mehr oder weniger Neutralsalz (z. B. Kochsalz oder Glaubersalz) anwesend ist, so daß eine „Aussalzung" des Hauteiweißkörpers im Sinne einer Pickelwirkung sich vielfach dem eigentlichen Gerbprozeß überlagert oder zum mindesten den Ablauf des Gerbprozesses reguliert. Insofern ist der Pickel (d. h. ein Säuresalzgemisch) nicht nur ein Gerbsystem an sich, sondern auch ein Faktor, der bei jeder echten Mineralgerbung mitwirkt.

2. Theorie des „Pickels".

Die gerbereitechnische Pickelzurichtung macht von einer Gesetzmäßigkeit Gebrauch, die, obschon bei allen Eiweißkörpern gültig, in der Eiweißchemie im allgemeinen unbeachtet geblieben ist. Es handelt sich um die Tatsache, daß die aussalzende Wirkung eines hierfür geeigneten Salzes (z. B. NaCl oder Na_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$; nicht geeignet sind die sogenannten hydrotropen Salze, wie Rhodanide, $CaCl_2$ u. a. m.) gesteigert wird, wenn das Salz auf einen durch Säure einsinnig kationisch geladenen Eiweißkörper einwirkt statt auf ein isoelektrisches, zwitterionisch geladenes Protein. Wir können das besonders gut an der Gelatine beobachten, die sich im neutralen isoelektrischen $[H^+]$-Bereich verhältnismäßig schwer aussalzen läßt, aber sehr leicht, wenn man die Gelatine mit soviel Säure versetzt, als zur Absättigung der basischen Gruppen notwendig ist. In diesem Falle braucht man sehr viel weniger Salz als bei neutraler Gelatine.

Tabelle I. Trübung (= Fällung) von 10proz. Gelatinegelen, die HCl/NaCl bzw. H_2SO_4/Na_2SO_4 enthalten. Die Konzentration der Gele an Neutralsalz ist in allen Fällen 1 n. Die Konzentration der Säure variiert.

HCl/NaCl		H_2SO_4/Na_2SO_4	
HCl		H_2SO_4	
0,01	Keine Trübung. Festes Gel	0,01	Keine Trübung. Festes Gel
0,05	Allmählich entsteht schwache Trübung. Festes Gel	0,05	Beim Zusammengeben entsteht sofort sehr starke Trübung. Festes Gel
0,1	Allmählich entsteht starke Trübung. Festes Gel	0,1	„
0,2	Es entsteht allmählich sehr starke Trübung. Gel ist nicht sehr fest	0,2	„
0,5	Keine Gelerstarrung. Keine Trübung (Säureabbau)	0,5	Trübung schwächer. Wenig festes Gel

Die vorstehende Tabelle läßt zugleich erkennen, daß Sulfatpickel eine erheblich stärkere Pickelwirkung haben als Chloridpickel, was übrigens der Stellung der SO_4^{--}- und Cl^--Ionen in der Hofmeister'schen Anionenreihe entspricht. Die Verschiedenheit der Pickelwirkung von Chlorid- und Sulfatsystemen macht sich auch bei der Chromgerbung bemerkbar, wenn man einmal mit Chromchlorid, das andere Mal mit Chromsulfat- (bzw. Chromalaun-)lösungen arbeitet (vgl. S. 177).

Für die Technik der Entwässerung der Haut durch Aussalzung ist der geschilderte Tatbestand sehr wichtig. Nicht nur deswegen, weil man durch Anwendung eines Säure-Salz-Gemisches (dieses Gemisch wird schlechthin Pickel genannt) mit sehr viel weniger Salz auskommt, als bei Anwendung von Salz allein, sondern auch deswegen, weil die durch einen Pickel entwässerte Haut nach dem endgültigen Auftrocknen keine störenden Salzausscheidungen aufweist, was beim Auftrocknen einer in konzentrierter Salzlake entwässerten Haut natürlich der Fall ist. Worauf beruht die so auffällige Verstärkung des Aussalzeffektes durch die Säure? Die Erklärung ist sehr einfach: wenn man eine Haut (oder ganz allgemein ein durchhydratisiertes, hydrophiles Gel) mit Salz allein entwässern will, dann macht man sich das Bedürfnis gesättigter Salzlösungen nach Wasser zunutze. Diese Lösungen entziehen der Haut einen großen Teil ihres Quellungswassers. Noch besser gelingt diese Entwässerung mit festem, trocknem Salz (z. B. mit wasserfreiem Na_2SO_4), wodurch eine Haut in sehr kurzer Zeit vollständig entwässert und lederartig aufgetrocknet werden kann. Hat man es dagegen mit dem System Kollagen—Säure zu tun, in welchem das amphotere Kollagen als stark ionisiertes Kollagenchlorid vorliegt, entsprechend der Reaktionsgleichung

$$^-OOC—R—NH_3^+ + HCl \rightarrow HOOC—R—NH_3^+ + Cl^-,$$

so übt das zugesetzte Neutralsalz bereits in sehr geringer Konzentration eine elektrochemische Wirkung aus: es drängt gemäß seiner Konzentration die Ionisation der Ammoniumsalzgruppe des Kollagenhydrochlorids zurück. Da diese Gruppe ein verhältnismäßig geringes „Löslichkeitsprodukt" hat, so genügt schon eine NaCl-Konzentration $<$ ca. 1 n, um das Kollagen „auszusalzen".

Wenn man vom „Kollagenhydrochlorid" oder einer Verbindung des Kollagens mit einer andern genügend starken Säure ausgeht, so hat man es durch Wahl der Salzkonzentration in der Hand, nicht nur eine Entquellung herbeizuführen, sondern auch umgekehrt den Quellungszustand des nativen Kollagens sehr erheblich zu steigern. Denn in Abwesenheit von Salz bzw. bei geringen Salzkonzentrationen ist das Kollagenhydrochlorid extrem stark gequollen. Das ist die Folge der einsinnigen Aufladung durch $—NH_3^+$-Gruppen, die im Molekülgitter der Hautsubstanz in bestimmter, nicht näher bekannter Verteilung vorliegen. Diese Gruppen haben zwar nicht den Charakter von Ionen, weil sie an das große, im allgemeinen unbewegliche Molekülgerüst des Kollagens fixiert sind und daher nicht im elektrischen Strom wandern können. Trotzdem haben diese Gruppen eine gewisse Bewegungsfreiheit, die ihnen einen ionenähnlichen Charakter geben. Sie haben nämlich wegen ihrer gleichsinnigen Ladung die Tendenz, sich voneinander zu entfernen, auf Grund des bekannten Gesetzes der elektrostatischen Abstoßung gleichnamiger Elektrizitätsträger, und das Molekülgitter des Kollagens ist deformierbar genug, um diesem Bestreben nachzugeben. Man erkennt den Zusammenhang zwischen einsinniger Aufladung und Quellung am besten aus der nebenstehenden schematischen Zeichnung in Fig. 1. Sie äußert sich an einer isolierten Kollagenfaser nicht nur in einer erheblichen Verdickung der Faser, wobei sie eine gelatineähnliche Transparens gewinnt, sondern auch in einer Verkürzung der Faser.

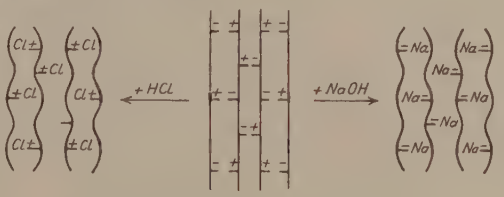


Fig. 1. Schematische Darstellung der Quellung der Kollagenfaser unter dem Einfluß von Säure und Alkali.

Ganz analog liegen die Verhältnisse auf der alkalischen Seite, wo das sich mit Alkali bildende Kollagensalz in Natriumionen und negativ geladene Karbonsäurereste zerfällt, die — ebenfalls nur mit einer gewissen Einschränkung — Anionen genannt werden können, da sie im elektrischen Feld wegen des Verhaftetseins mit dem Kollagenmolekülgerüst nicht frei wandern können. Aber auch hier bemerken wir die beschränkte Beweglichkeit, die zu einer Deformierung des genannten Molekülgerüsts führt und deren Motor die elektrostatische Abstoßung der gleichnamig-negativ geladenen Karbonsäurereste ist.

Durch geeignete Kombination von Säure und Salz, bzw. wenn man es, wie bei der Mineralgerbung, von vornherein mit stark sauren Lösungen zu tun hat (z. B. bei den stark hydrolysierenden Salzen des Zirkons, Aluminiums, Eisens, Chroms usw.), durch geeignete Dosierung von Salz allein, hat man es in der Hand, eine Säurequellung in Erscheinung treten zu lassen, den Quellungszustand der zu gerbenden Haut im Bereich der Hydratation der nativen Kollagenfaser zu lassen oder aber die Haut mehr oder weniger stark zu entwässern und so den eigentlichen Gerbprozeß durch eine „Pickelzurichtung" zu unterstützen, die ja zu dem gleichen Ergebnis des lederartigen Auftrocknens führt wie der eigentliche Gerbprozeß. Unter Umständen macht sich, wie wir noch sehen werden, die zusätzliche Pickelwirkung eines Mineralgerbsystems auch nachteilig bemerkbar, weil die Diffusion des „Gerbstoffes" in die Hautfaser durch den Entquellungsvorgang wesentlich verlangsamt wird (vgl. S. 177).

Der Einfluß von Säure und Salzkonzentration des Chloridpickelsystems (d. h. eines Salzsäure-Kochsalz-Gemisches) auf Kollagen ist aus den Kurven in Fig. 2 zu erkennen. Die oberste Kurve

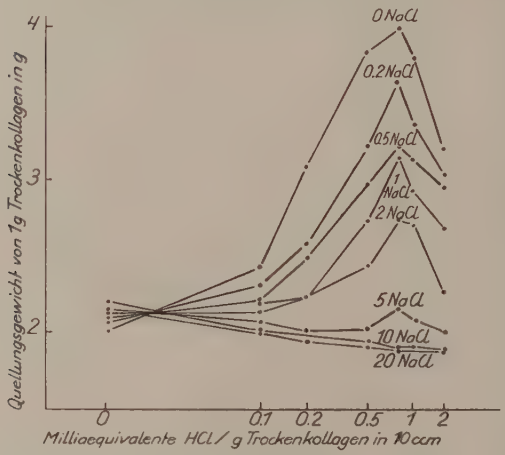


Fig. 2. Quellung von Hautsubstanz in Salzsäure—Kochsalz-Lösungen.

gibt den Quellungsverlauf des Kollagens in reiner Salzsäure abhängig von der Säurekonzentration wieder. Das Maximum der Quellung ist erreicht, wenn die Eiweißsubstanz an Säure gesättigt ist; sie hat dann pro g wasserfreies Kollagen $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ Äquivalente Säure aufgenommen. Ein Säureüberschuß drängt aus den gleichen Gründen, wie ein Kochsalzzusatz, die Quellung wieder zurück. Mit zunehmendem Kochsalzzusatz zur Säurelösung wird die Säurequellung herabgesetzt, ohne daß der Verlauf der Quellung und die Lage des Quellungsmaximums in ihrer Abhängigkeit von der Säurekonzentration verändert werden. Erst von 10 Milliäquivalenten NaCl auf 1 g Kollagen ab bei einem Flüssigkeitsvolumen von 10 ccm/g Kollagen (d. h. also bei einer Kochsalzkonzentration $\geq$ 1 n) ist die Säurequellung vollständig zum Verschwinden gebracht.

3. Pickelwirkung und Donnan'sches Membrangleichgewicht.

Man findet zur Erklärung für die Säurequellung des Kollagens und ihre Regulierbarkeit durch Salze häufig angegeben, daß sich innerhalb der Proteinstruktur ein osmotischer Druck ausbildet, der infolge ungleichmäßiger Verteilung von Ionen innerhalb und außerhalb der quellenden Gelstruktur entsteht. Diese Anschauung wird in der Tat vielen Beobachtungen gerecht. Wenn wir uns z. B. einmal vorstellen, wie die Ionenverteilungsverhältnisse sind, wenn ein Stück Haut in eine verdünnte Salzsäurelösung hineingelangt, dann finden wir bei Anwendung von soviel Salzsäure, wie die Haut auf Grund des Vorhandenseins von basischen Gruppen aufzunehmen imstande ist, daß etwa 90 Proz. der angewandten Säure aus der Flotte in die Haut hineindiffundieren und dort salzartig gebunden werden, während nur 10 Proz. der Säure übrigbleiben, die sich auf die Quellungsflüssigkeit in der Haut und auf die Außenflotte in einer Weise verteilen, die durch die Gesetzmäßigkeit des Donnan'schen Membrangleichgewichts geregelt wird und die uns im einzelnen nicht interessiert (2). Wir erkennen jedenfalls ohne weiteres, daß in der Haut eine starke Ionenanhäufung gegenüber der Außenflotte vorhanden sein muß, und zwar auch dann, wenn nur die Hälfte aller hineindiffundierten Ionen, nämlich nur die Chlorionen als freie Ionen übrig bleiben und als solche einen osmotischen Druck ausüben; die entsprechenden Wasserstoffionen lagern sich ja an die Aminogruppen des Kollagens unter Bildung von Ammoniumgruppen an. Genau die gleichen Überlegungen lassen sich auch auf die Alkaliquellung anwenden, wobei allerdings sehr viel weniger Natrium-Ionen in der Haut sich anhäufen, da das Natronlaugebindungsvermögen des Kollagens nur etwa 30 Proz. des Säurebindungsvermögens, bezogen auf die Einheit des Säureäquivalents, beträgt. Bereitet also die Erklärung der Entstehung der Säurequellung auf Grund der osmotischen Theorie, die von H. R. Procter bzw. von Procter und J. A. Wilson stammt (3), keinerlei Schwierigkeiten, so versagt sie doch bei der Erklärung der Entquellungserscheinungen

unter dem Einfluß von überschüssiger Säure bzw. von Salz in Verbindung mit Säure. Wenn ein Salzzusatz zu einem säuregequollenen Eiweißkörper eine Entquellung dadurch herbeiführt, daß — wie die Procter-Wilson'sche Theorie annimmt — die Konzentrationsdifferenz der „innen" und „außen" befindlichen Ionen durch die allgemeine Konzentrationserhöhung der freien Ionen infolge Salzzusatz nivelliert wird, dann sollte eine alkalische Quellung gleichfalls durch Kochsalzzusatz herabgedrückt bzw. unterbunden werden können, was aber keineswegs der Fall ist. Abgesehen davon kann diese Theorie auch die (auf Entladung beruhende) Entwässerung der Kollagenfaser, also den interessantesten Effekt des Pickels nicht erklären; denn im extremsten Falle könnte die Ionenkonzentrationsdifferenz höchstens gerade ausgeglichen sein, was aber auch nicht eine einer Eiweißfällung entsprechende Entwässerung zur Folge haben sollte, sondern eine Zurückdrängung der Säurequellung bis auf den Stand der Quellung des Kollagens in reinem Wasser. Die Grundannahme, welche bei der Formulierung der Procter-Wilson'schen, auf der Vorstellung des Donnan'schen Membrangleichgewichts beruhenden Quellungstheorie angewandt wird, ist die einer vollständigen Ionisierung der Eiweiß-Säure- bzw. Eiweiß-Alkaliverbindung. Diese Annahme ist aber nicht richtig, wie sich u. a. durch Messungen des Ladungspotentials von löslichem Kaseinat bei verschiedenen Gegenionen erweisen läßt (4). Erst wenn man sich mit der Vorstellung vertraut gemacht hat, daß die Salze des amphoteren Eiweißkörpers mit Säuren und Basen verschieden weitgehend ionisiert sind und durch Änderung des Ionenmilieus in der Ionisation beeinflußt und unter Umständen sogar völlig entionisiert werden können, lassen sich die Quellungserscheinungen in den ziemlich hochkonzentrierten Elektrolytlösungen der Mineralgerbbrühen widerspruchslos einer einheitlichen Erklärungsweise unterordnen.

II. Echte Mineralgerbung.

A. Allgemeine Bemerkungen.

1. Der Begriff Gerbstoff.

Eine Mineralgerbung im eigentlichen Sinne ist die Pickelzurichtung noch nicht, weil die Elektrolyte, denen die Pickelwirkung zu verdanken ist, äußerst leicht wieder ausgewaschen werden können, wobei der Pickeleffekt natürlich verloren geht. Es gibt nun sehr viele organische und nichtorganische Körper, die von der Hautsubstanz „unauswaschbar" gebunden werden und dabei die Hautfaser so verändern, daß das Hautfasergeflecht lederartig auftrocknet. Stoffe, welche in dieser Weise mit Hautkollagen reagieren, nennen wir Gerbstoffe. Wenn wir von der sogenannten Fettgerbung und ferner von der Formaldehydgerbung absehen, in welchen Fällen besondere Erklärungen für die Gerbwirkung erforderlich sind, so läßt sich die Reaktion eines Gerbstoffes mit der Hautsubstanz auf folgende einfache Formel bringen: Gerbstoffe sind Polysäuren oder Polybasen, die unter Einlagerung in das Molekülgitter des Kollagens mit mehreren Gerbmolekülen salzartig reagieren und auf diese Weise eine Versteifung der Faser herbeiführen (5). Der Effekt dieser Versteifung beim Auftrocknen der Haut ist der gleiche, wie bei der „Härtung" des Hautfasergewebes durch Alkohol oder durch die Pickelbehandlung. Diese Vorstellung ist das Ergebnis des Studiums der pflanzlichen Gerbstoffe, deren Natur als Polysäuren durch eine Häufung phenolischer Hydroxylgruppen bedingt ist. Diese reagieren mit den basischen Aminogruppen löslicher Eiweißkörper unter Bildung von ähnlichen Fällungen, wie sie beim Aussalzen der Eiweißkörper entstehen. Daß hierbei die polymere Form beider Reaktionspartner, also die Häufung von mehreren reagierenden Gruppen an einem Molekül bzw. Lösungsteilchen eine wesentliche Voraussetzung ist, geht aus dem einfachsten Testversuch zum Nachweis einer Gerbwirkung hervor, der Gelatinefällung: Gerbstoffe geben eine Fällung nur mit unabgebauter oder schwach abgebauter Gelatine, nicht dagegen mit einer durch Hydrolyse vollständig abgebauten Gelatine. Umgekehrt erhält man mit einfachen Phenolen keine Gelatinefällung, wohl aber mit (auf geeignete Weise löslich gemachten) mehrkernigen Formaldehyd-Kondensationsprodukten der Phenole, die man in dieser Form als künstliche Gerbstoffe bezeichnet.

Auf dem Gebiet der Mineralgerbung finden wir genau Entsprechendes. Ortho-, Pyro- und Triphosphorsäure geben keine Eiweißfällung, wohl aber die Hexaphosphorsäure, was man übrigens in der analytischen Chemie dazu benutzt, um letztere qualitativ neben den weniger hoch kondensierten Phosphorsäuren nachzuweisen (6). Auch hier bleibt die Fällung aus, wenn man die Gelatine hydrolytisch abbaut. Weiterhin sei auf die bekannte Flockungswirkung von hochkolloiden Metallhydroxydsalzen (z. B. Cr, Fe, Al) gegenüber Gelatine und anderen Eiweißkörpern hingewiesen, während die Salze dieser Metalle in unaggregierter oder ungenügend aggregierter Form nicht flockend wirken.

2. Die Untersuchung der Gerbstoffe und der Gerbung als kolloidchemische Aufgabenstellung.

Die Erkenntnis dieser Zusammenhänge hat schon vor längerer Zeit dazu geführt, die Problemstellung der Gerbung als eine kolloidchemische Fragestellung zu empfinden: Stiasny hat als Bedingung für die Gerbwirkung eines Stoffes postuliert, daß er eine Molekülgröße haben müsse, die ins Gebiet semikolloider Zerteilung reicht (7). Aber nicht nur die Gerbstoffe sind bevorzugte Gegenstände kolloidchemischer Forschung, sondern in noch höherem Grade die Gegenspieler der Gerbstoffe, der zu gerbende Eiweißkörper Kollagen, der als „leimgebende Substanz" in seinem Namen bereits die engste Beziehung zu der Welt der „Kolloide" (wörtlich übersetzt der leimähnlichen Stoffe) erkennen läßt. Insbesondere ist es aber die Wechselwirkung zwischen Kollagen und Gerbstoff, welche im höchsten Grade den Kolloidchemiker zu reizen geeignet ist; allerdings handelt es sich hierbei nicht durchwegs um sogenannte Kolloid-Kolloidreaktionen, sondern — und das gilt besonders für die Mineralgerbung — um chemische Umsetzungen, die auf der einen Seite sich an dem recht gut bekannten, strukturierten Kollagen abspielen, einem Körper, den man in der kolloidchemischen Terminologie als Gel zu bezeichnen pflegt und auf der anderen Seite durch chemische Verbindungen bewirkt werden, die nicht von vornherein in kolloider Verteilung vorliegen, sondern zumeist erst im Laufe des Gerbprozesses eine — übrigens oft recht bescheidene — Teilchenvergrößerung von chemisch gut definierter Art erleiden. Weiterhin liegt in keinem einzigen Punkt der theoretischen Behandlung der Gerbung die Notwendigkeit vor, die speziellen Vorstellungen der klassischen Chemie in den Hintergrund treten zu lassen und „kolloidchemische Eigengesetzmäßigkeiten" summarisch-statistischer Art in den Vordergrund zu stellen. Versuche, in dieser Weise das Gerbungsproblem zu behandeln, haben außer durch Herausforderung einer Diskussion kaum einen nennenswerten Erkenntnisbeitrag geleistet. So ist z. B. der Befund, daß sich die Aufnahme der Chromsalze durch die Haut bei der Gerbung als Adsorptionserscheinung deuten und sogar mit einiger Annäherung durch die bekannte Exponentialfunktion ausdrücken läßt (8), nicht für das Wesen der Gerbwirkung von Belang. Auch ist es keineswegs so, daß die Kolloidität eines Stoffes für die Gerbwirkung ausreicht, wie vielfach angenommen wurde.

Ein kurzer Überblick über diejenigen Stoffe im anorganischen Gebiet, welche kolloide Lösungen bilden können, läßt das deutlich erkennen. Für eine gerberische Verwendung haben zunächst diejenigen Systeme auszuscheiden, deren Teilchen im Kern aus metallischen oder nichtmetallischen reinen Elementen bestehen. Das sind einerseits die Gold- und Silbersole, anderseits die Schwefel- und Selensole. Den Teilchen dieser Systeme mangelt es einerseits an Stabilität, anderseits fehlt ihnen die genügende Affinität ihrer ionisierten Randatome gegenüber dem Hauteiweiß. Ebensowenig eignen sich die kolloiden Salze, wie z. B. die kolloiden Silberhalogenide, zu einer Verwendung als Gerbstoff, wie schon aus der Tatsache hervorgeht, daß die kolloiden Halogensilberteilchen der lichtempfindlichen Gelatine-Emulsionen der photographischen Platte auf die Gelatine nicht gerbend einwirken; derartige kolloide Salze besitzen nämlich noch weniger Bindungsmöglichkeit an Eiweiß als die vorher genannte Gruppe von Kolloiden.

Es bleiben nunmehr nur noch diejenigen kolloiden Systeme zur näheren Betrachtung übrig, deren Teilchen im Kern Hydroxyd- bzw. Oxyhydrate irgendwelcher (metallischer und nichtmetallischer) Elemente enthalten. Die meisten der zu kolloiden Solen verteilbaren Hydroxyde werden als amphoter bezeichnet, weil sie sowohl mit Säuren als auch mit Basen zur Salzbildung befähigt sind. Zu diesen gehören auch die Hydroxyde des dreiwertigen Chroms und Eisens und des Aluminiums. Die Bedeutung des Wortes amphoter ist aus folgenden Umsetzungsgleichungen ohne weiteres ersichtlich:

Reaktion als Base: $Al(OH)_3 + 3\,HCl = AlCl_3 + 3\,H_2O$.

Reaktion als Säure: $Al(OH)_3 + NaOH = Al(OH)_4Na$.

Der amphotere Charakter äußert sich ferner darin, daß es gelingt, aus diesen Hydroxyden Sole herzustellen, die sowohl positiv als auch negativ geladen sind und leicht von dem einen Ladungszustand in den anderen übergeführt, d. h. umgeladen werden können.

Der Begriff amphoter wird im allgemeinen auch auf solche Hydroxyde ausgedehnt, die nicht unmittelbar mit Säuren und Basen unter Salzbildung reagieren, aus denen sich aber diese Salze auf Umwegen herstellen lassen. In diesem Sinne ist das Siliziumhydroxyd bzw. Siliziumdioxyd als amphoter zu bezeichnen, weil sich von ihm nicht nur die Silikate, d. h. die Salze mit den Alkali- und Erdalkalibasen bzw. den basischen Erden, ableiten, sondern auch Salze mit Säuren, wie Flußsäure und Salzsäure, herstellen lassen. Ein

Salz wie $SiCl_4$ läßt sich allerdings nicht durch Lösen von $Si(OH)_4$ in HCl gewinnen, sondern nur durch Erhitzen von elementarem Silizium im Chlorstrom. Anderseits zerfällt $SiCl_4$ in Gegenwart von Wasser sofort zu $Si(OH)_4$ und HCl. Man erkennt hieraus, daß $Si(OH)_4$ in viel stärkerem Maße sauren als basischen Charakter besitzt, weswegen man diese Verbindung gewöhnlich als Kieselsäure bezeichnet.

Beim näheren Durchmustern der zur Solbildung befähigten amphoteren Kolloide (amphoter im weiteren Sinne) erkennt man nun leicht, daß bei jedem einzelnen dieser Hydroxyde entweder die Säuren- oder die Basennatur überwiegt, so daß sie in die zwei Untergruppen der „mehr basischen" und der „mehr sauren" Hydroxyde eingeteilt werden können. Ob ein Hydroxyd mehr Basencharakter oder mehr Säurecharakter aufweist, hängt von der Stellung des betreffenden Elementes im periodischen System bzw. von der Oxydationsstufe, in der sich das Element befindet, ab.

Zu den mehr basischen Hydroxyden gehören außer den schon genannten, als Gerbmittel verwendeten Hydroxyden des Chroms, Eisens und Aluminiums die Hydroxyde des Berylliums und des Zinks, die noch stärker basisch sind als das Aluminiumhydroxyd, wie überhaupt alle Hydroxyde zweiwertiger Metalle stärker basisch sind als diejenigen der dreiwertigen Metalle. Ferner gehören zu ihnen die Hydroxyde der dem Aluminium verwandten Erdmetalle Skandium, Yttrium und Lanthan, die ebenfalls stärker basisch sind als $Al(OH)_3$, wenngleich weniger basisch als die Hydroxyde der Erdalkalimetalle.

Zu den mehr sauren Hydroxyden gehören diejenigen der Elemente der IV. Gruppe; das sind außer Silizium noch Germanium und Zinn, während Blei als vierwertiges Element ein Hydroxyd bildet, das wiederum vorwiegend basischen Charakter aufweist. Titan und — in noch stärkerem Maße — Zirkon bilden ebenfalls vorwiegend basische Hydroxyde.

Unter den bisher genannten Hydroxyden bzw. den Salzen, die sich von ihnen ableiten, findet man ausgesprochene Gerbwirkungen nur bei Vertretern der mehr basischen Hydroxyde. Insbesondere sind die Salze von Chrom III und Zirkon zu nennen. Es wäre aber falsch, aus der Tatsache, daß man mit Zinn- oder Kieselsäuresolen kein brauchbares Leder erhält, zu schlußfolgern, daß positiv geladene Sole, also Polysäuren von mehr oder weniger weitgehender Kolloidität überhaupt nicht zu gerberischen Leistungen befähigt wären. Bereits die Existenz der großen Klasse von natürlichen pflanzlichen Gerbstoffen zeigt, daß sehr wohl auch polysaure Verbindungen eine Gerbwirkung ausüben.

Nun gibt es aber außer den genannten Kolloidsäuren noch andere aggregierte Oxyhydrate, die als Säuren reagieren, das sind die Polysäuren der Elemente Wolfram und Molybdän. Diese Säuren werden im allgemeinen nicht mit den kolloiden Säuren der Elemente der IV. Gruppe des periodischen Systems in Zusammenhang gebracht, weil sie nicht im gleichen Maße wie jene amorphe Solteilchen bzw. Gele, sondern wohldefinierte Kristalle bilden. Die Polysäuren des Wolframs und Molybdäns werden infolgedessen gern mit den Polysäuren des Phosphors und Arsens, des sechswertigen Chroms und des Schwefels zusammen in einer Gruppe untergebracht. Das gemeinsame Merkmal dieser zur Polymerisation befähigten Säuren ist, daß sie in stöchiometrisch definierten Stufen aggregieren, nämlich zu zwei-, drei- und sechskernigen Verbindungen und zu Vielfachen der genannten Polymeren, im Gegensatz zu den polymerisationsfähigen Basen (einschließlich der zugehörigen basischen Salze), die eine kontinuierliche Folge von Aggregaten wechselnder Größe aufweisen (9). Unter den genannten Polysäuren finden wir nun einzelne Vertreter, die ein ausgesprochnes Gerbvermögen haben und die daher das Gegenstück zu den gerbfähigen Polybasen bilden.

Diese kurze Übersicht hat gezeigt, daß man zwar versuchsweise eine Einteilung der „Mineralgerbstoffe" in eine Klasse von Polybasen und in eine andere von Polysäuren vornehmen kann, daß jedoch keineswegs alle Elemente, die zur Bildung polysaurer oder polybasischer Oxydhydrate fähig sind, Gerbwirkungen entfalten. Innerhalb der beiden Gruppen von Mineralgerbstoffen, insbesondere innerhalb der Gruppe der Polybasen, sind außerdem sehr auffällige Unterschiede in der Gerbwirkung vorhanden, derart, daß man bei einigen Vertretern Zweifel geäußert hat, ob man hier von Gerbwirkung und Gerbstoffen überhaupt reden kann. Wenn solche zweifelhaften Gerbsysteme, wie z. B. Aluminiumsulfat oder Alaun, auch praktisch gebraucht werden, so doch niemals ohne die Sicherung eines Zusatzes von pickelnd wirkenden Elektrolyten, auf welche der lederbildende Effekt beim Auftrocknen hauptsächlich zurückzuführen ist.

Die Gesetzmäßigkeit der Mineralgerbung ist infolgedessen nicht einer generellen Betrachtungsweise zugänglich, sondern es ist notwendig, jedes einzelne Gerbsystem besonders zu untersuchen und dabei ohne Voreingenommenheit vorzu-

gehen. Wir beginnen am zweckmäßigsten mit der Gruppe der polybasischen Gerbstoffe und bei ihr mit der Chromgerbung, welche die wichtigste Mineralgerbung schlechthin ist. Sobald wir einmal die Gesetzmäßigkeit der Chromgerbung erkannt haben, ist es nicht schwer, die Ursachen für die gerberische Sonderstellung des Chroms unter den Elementen zu erkennen, die amphotere aggregationsfähige Hydroxyde bilden und sich auch sonst ähnlich wie dreiwertiges Chrom verhalten. Damit ist dann auch eine Abgrenzung der Chromgerbung gegenüber anderen polybasischen Mineralgerbungen gegeben. Im Anschluß daran werden die gerbenden Polysäuren besprochen.

B. Gerbung mit polybasischen Mineralstoffen.

1. Die Gerbwirkung der Chromsalze.

a) Die chemische Charakteristik von „Chromgerbbrühen". Die Salze des dreiwertigen Chroms mit starken Mineralsäuren sind durch drei sehr charakteristische Verhaltungsweisen gekennzeichnet. Erstens gehören sie zu den anorganischen Salzen, welche , wie alle Salze schwacher Basen mit starken Säuren, in wässeriger Lösung hydrolytisch zerfallen, zweitens bilden die durch Hydrolyse entstehenden basischen Salze lösliche Aggregationsprodukte, was einerseits auf der geringen Basendissoziation des Chromhydroxyds und anderseits auf der Mehrwertigkeit dieser Base beruht und drittens bilden die Chromsalze sogenannte Komplexverbindungen unter Anlagerung der verschiedenartigsten Ionen bzw. geladenen Gruppen größerer Moleküle oder auch ganzer unionisierter Moleküle von Dipolcharakter wie H_2O oder NH_3.

Was die Hydrolyse und die Aggregation der Chromsalze betrifft, so ist vor nicht allzu langer Zeit in den Kolloid-Beiheften von Jander und Jahr das wichtigste im Zusammenhang mit einer Darstellung anderer hydrolysierender und aggregierender Salze gesagt worden (9). Wir wollen daher lediglich die für die Gerbwirkung wichtigsten Folgerungen diskutieren.

Die Hydrolyse ist, wie aus

$$[Cr(OH_2)_6]^{+++} \rightleftarrows [Cr(OH_2)_5(OH)]^{++} + H^+$$

hervorgeht, mit einer Bildung von freier Säure verbunden. Wenn man also ein neutrales Chromsalz in Wasser löst, so reagiert die Lösung deutlich sauer. Man kann diesen Vorgang so auffassen, daß die als Liganden des Chroms „komplex" gebundenen Wassermoleküle, die sogenannten Aquoreste, auf Grund der starken positiven Ladung des Zentralatoms Wasserstoffionen abdissoziieren können, wobei die OH-Reste am Metallatom komplex gebunden bleiben. Das Hexaquochromion ist also gewissermaßen eine Aquosäure und die sogenannte Hydrolysenkonstante, welche ein Maß ist für die Azidität einer Chromsalzlösung, ist gleichbedeutend mit der Dissoziationskonstante dieser „Aquosäure". Sie hat bei Chromchlorid den Wert $0{,}89 \cdot 10^{-4}$ (bei 25° C). Die zahlenmäßige Feststellung dieser Konstanten ist jedoch von geringem praktischem Wert; das Hydrolysengleichgewicht wird nämlich durch einen zweiten, langsam verlaufenden Vorgang gestört, welcher sich dahin auswirkt, daß der p_H-Wert der Chromsalzlösungen beim Altern über längere Zeit kontinuierlich absinkt. Dieser zweite Vorgang besteht in der Aggregation der primär gebildeten basischen Salze zu mehrkernigen Verbindungen, die im Laufe der Zeit unter weiterem Wasseraustritt „altern" und dadurch säureunempfindlich werden.

$$2\,[aq_5CrOH]^{++} \xrightarrow[\text{verläuft schnell}]{\text{Aggregation}} \left[(aq)_4 \cdot Cr\begin{matrix}\diagup H\\ O\\ \diagdown H\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\diagup\\ \\ \diagdown\end{matrix} Cr(aq)_4\right]^{++++} + 2\,H_2O$$

$$\downarrow \text{Alterung (verläuft langsam)}$$

$$[(aq)_4Cr{-}O{-}Cr(aq)_4]^{++++} + H_2O.$$

Dieser Alterungsvorgang steht in engster Parallele zu der auch röntgenographisch näher untersuchten Alterung von Metallhydroxyden zu Oxydhydraten, die nach folgendem Schema vor sich geht:

$$Me(OH)_3 \longrightarrow Me\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}, \; H_2O$$

$$2\,Me\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} \longrightarrow Me_2O_3, \; H_2O.$$

In beiden Fällen ist das Alterungsprodukt gegen Säure unempfindlich, während die ungealterten Aggregate sich durch Säure wieder desaggregieren und in die neutralen Salze zurückführen lassen. Die säureunempfindlichen, beim Altern von Chromlösungen entstehenden basischen Aggregate hat N. Bjerrun (10) „versteckt basische" Salze genannt, weil sie sich einer Säureeinwirkung gegenüber unempfindlich verhalten, also gewissermaßen unbemerkt bleiben, während die normalen basischen Salze unter Säureverbrauch reagieren. E. Stiasny nannte diese Verbindungen, die in der Entwicklung unserer gerbtheoretischen Vorstellungen eine gewisse Rolle gespielt haben, Olverbindungen, wobei es belanglos ist, daß Stiasny eine etwas andere Formulierung gewählt hat (11).

Uns interessieren diese Verbindungen zunächst insofern, als sie durch ihre Entstehung einen gewissen Einfluß auf die Azidität der Chromlösungen gewinnen. Die Azidität wiederum beeinflußt, wie schon auseinandergesetzt, den Quellungszustand der Haut, und dieser wiederum ist für das Ergebnis der Gerbung von größter Bedeutung. Das gilt besonders für das sogenannte Oberleder (= Leder, aus dem der Oberteil der Schuhe hergestellt wird), dessen Glätte und „Griff" durch die Beschaffenheit der sehr quellungsempfindlichen Narbenmembran (d. i. der Außenschicht der Lederhaut) bedingt ist.

Wir wollen uns nun der Frage zuwenden, wie die Aziditätsverhältnisse der Chromlösungen unter den Bedingungen der Gerbung sind. Verwendet man z. B. reines Chromchlorid oder Chromnitrat, so enthält die Auflösung dieser Salze in einer Konzentration von 5—10 g Cr im Liter genügend freie Säure, um eine Quellung des Kollagens unter der Voraussetzung einer „großen Gerbflotte" (z. B. 1 Teil wassergequollene Haut auf 10 Teile Flotte) herbeizuführen. Auch wenn man von Chromsulfat ausgeht, würde man unter diesen Bedingungen eine Säurequellung erhalten, die vom technischen Standpunkt aus unbedingt vermieden werden muß. Doch ändert sich sofort die Situation, wenn man zum Herstellen der Chrombrühe Chromalaun verwendet, weil man hierbei pro ein Molekül Hexaquochromsulfat ein Molekül Kaliumsulfat dem Gerbsystem zufügt, also ein Salz von hoher pickelnder Wirkung. Die Gefahr einer Quellung ist im Falle der Verwendung von Chromalaun schon sehr weitgehend eingeschränkt, wenn auch bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen noch nicht ganz beseitigt. Die Praxis der Chromgerbung hat nun auf empirischem Wege gefunden, daß diese Gefahr vollständig behoben werden kann, wenn man die Chromsalzlösung durch Zugabe von Alkali oder Soda abstumpft. Man nennt diesen Vorgang in der gerberischen Praxis Basischmachen. In dem Maße, wie man Alkali zu einer Chromsalzlösung zugibt, wird unter Neutralisierung der hydrolytisch gebildeten Säure das Hydrolysengleichgewicht nach rechts verschoben, bis das Chromsalz vollständig in das Monohydroxosalz umgewandelt ist, das seinerseits nach den folgenden Gleichungen weiterhydrolysiert:

$$[Cr(OH_2)_5(OH)]^{++} \rightleftarrows [Cr(OH_2)_4(OH)_2]^{+} + H^{+},$$

$$[Cr(OH_2)_3(OH)_2]^{+} \rightleftarrows [Cr(OH_2)_2(OH)_3] + H^{+}.$$

Die Lösung bleibt also noch immer sauer, bis die gesamte abhydrolysierbare Säure neutralisiert ist. In diesem Punkte haben wir das Chromsalz vollständig in Chromhydroxyd oder in eine 100 proz. basische Chromverbindung überführt. Der Vorgang des Basischmachens ist aber trotz Aufrechterhaltung der sauren Reaktion der Lösung doch mit einer erheblichen Verringerung der Azidität verbunden, weil die Dissoziationskonstante der zweiten Aquogruppe offenbar kleiner ist als die der ersten und diejenige der dritten Stufe wiederum kleiner als die der zweiten. Wir erkennen die Aziditätsverringerung einer Chromlösung bei Alkalizugabe aus dem Verlauf der Titrationskurve (Fig. 3). Freilich sagt diese Kurve nur

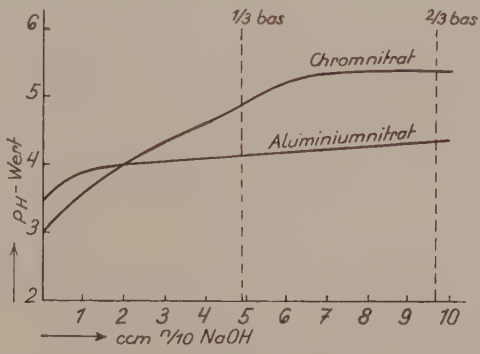


Fig. 3. Kontinuierliche Titration von Chromnitrat und Aluminiumnitrat.

etwas über die p_H-Werte der Chromsalzlösung unmittelbar nach Alkalizugabe aus. Beim Altern der mit verschiedenen Alkalimengen versetzten Chromsalzlösungen („diskontinuierliche Titration") setzt alsbald die schon geschilderte Nachhydrolyse unter Bildung von säureunempfindlichen Aggregationsformen der basischen Salze ein; sie ist, wie aus Fig. 4 erkennbar ist, wieder mit einer ständigen Zunahme der Azidität bei allen Basizitätsstufen verbunden (12).

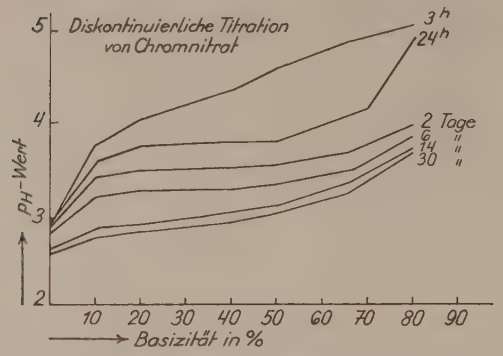


Fig. 4. Aziditätszunahme basischer Chromnitratlösungen beim Altern.. (Diskontinuierliche Titration.)

Immerhin ist die Abstumpfung, die schon bei geringem Alkalizusatz merklich wird, ausreichend, um die Gefahr einer Säureschwellung noch weiter einzuschränken. Hinzu kommt, daß die Haut Säure bindet und dadurch auch ihrerseits zur Erhöhung der „Basizität" der Chromsalzlösung und zugleich zur Abstumpfung der Brühenazidität beiträgt. Dieser Effekt wird sich besonders bemerkbar machen, wenn man eine „kurze" Gerbflotte ansetzt, d. h. wenn man verhältnismäßig viele Häute in eine Flotte von geringem Volumen hineinbringt.

Endlich ist darauf hinzuweisen, daß der Vorgang des Basischmachens auch noch mit der Entstehung von quellungsregulierendem Neutralsalz verbunden ist:

$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3 + NaOH \longrightarrow [Cr(OH_2)_5(OH)]Cl_2 + NaCl.$$

Auch wenn man durch Reduktion von Verbindungen des sechswertigen Chroms, z. B. von Kaliumbichromat mit SO_2 gerbfähige Lösungen des dreiwertigen Chroms von bestimmter Basizität herstellt, entstehen zugleich Neutralsalze, welche zur Erhöhung der Sicherung gegen unerwünschte Säurequellung beitragen.

$$K_2Cr_2O_7 + 3\,SO_2 \longrightarrow \begin{matrix} Cr = SO_4 \\ \diagdown O \\ Cr = SO_4 \end{matrix} + K_2SO_4.$$

Alle diese Faktoren wirken in der Weise zusammen, daß es möglich ist, eine Chromgerbbrühe, die eine Basizität von etwa 33 Proz. besitzt, zur Einwirkung auf die Haut zu bringen, ohne weitere Schutzmaßnahmen gegen Quellung anwenden zu müssen. Bei allen anderen hydrolysierenden und aggregierenden Salzsystemen, die für Gerbzwecke in Betracht kommen, ist die Hydrolyse und damit die Säurebildung stärker, und man muß bei ihnen von vornherein eine bestimmte Mindestmenge von Neutralsalzen dem Gerbansatz zufügen, um die Entstehung einer heftigen Säurequellung zu verhindern. Bereits hierdurch zeichneten sich die Chromsalze vor den übrigen polybasischen Mineralgerbstoffen aus.

Eine weitere Folge des Basischmachens der Chromsalzlösungen ist die vermehrte Entstehung von Aggregaten der basischen Salze. Wie man sich leicht vorstellen kann, ist die Aggregation nicht nur von der Menge der basischen Salze, sondern auch von der Zahl der für die Aggregation ausschlaggebenden Hydroxogruppen pro Chromatom ausschlaggebend. Die Dihydroxochromsalze aggregieren stärker als die Monohydroxosalze. Das mittlere Molekulargewicht der in basischen Chromsalzlösungen enthaltenen Chromsalze ist infolgedessen eine symbathe Funktion des Basizitätsgrades der Chromlösung. Hierüber liegen an genügend gealterten Lösungen verschiedenen Basizitätsgrades genauere Messungen vor, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit von Cr^{III} bei freier Diffusion und bei Diffusion durch Membranen bestimmt wurde. In Fig. 5 sind die Ergeb-

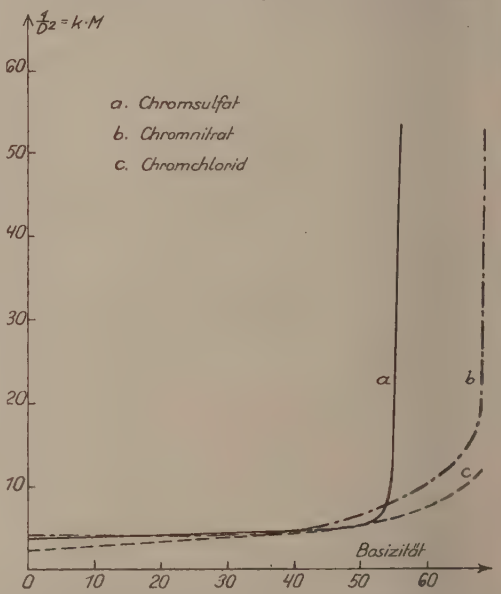


Fig. 5. Werte von $1/D_2$ (D = Diffusionskonstante) von Chromlösungen verschiedener Basizität.

nisse der Messungen der Diffusionskoeffizienten D von C. Rieß und K. Barth (13) wiedergegeben, und zwar nach Umrechnung auf den Wert $1/D_2$, welcher Wert nach der sogenannten Riecke'schen Beziehung den Molekulargewichten der diffundierenden Teilchen direkt proportional ist. Der

Kurvenverlauf zeigt deutlich, daß mit steigender Basizität gleichsam eine kontinuierliche Reihe von Verbindungen steigenden Molekulargewichts entsteht. Bei mäßiger Basizität steigt die Molekülgröße zunächst nur langsam mit der Basizität an; oberhalb einer Basizität von ca. 50 Proz. nimmt dann das Molekulargewicht rascher zu. Besonders deutlich zeigt sich dies beim Chromsulfat, bei dem ein sehr steiler Anstieg des Molekulargewichts bei etwa 54 Proz. Basizität erfolgt.

Will man aus den obigen Werten für $1/D_2$ die absoluten Molekulargewichte berechnen, so muß man das Molekulargewicht der Chromverbindung in einer der Lösungen als bekannt voraussetzen. Rieß und Barth verwendeten hierzu die 0 Proz. basischen Lösungen unter der (nicht ganz zutreffenden) Annahme, daß in diesen Lösungen die Hexaquosalze in undissoziierter monomolekularer Form vorliegen. Unter dieser Voraussetzung sind die in Tabelle II (2.—6. Reihe) wiedergegebenen Molekulargewichte der Verbindungen in den basischen Lösungen berechnet.

Tabelle II. Molekulargewichte der Chromverbindungen und Zahl der Cr-Atome pro Molekül in den basischen Chromsalzlösungen.

Basizität	Molekulargewichte			Cr-Atome pro Molekül		
	Chromnitrat	Chromchlorid	Chromsulfat	Chromnitrat	Chromchlorid	Chromsulfat
0	346	267	608	1	1	2
33,3	442	484	796	1,7	2,3	3,7
50	758	737	947	3,4	4,0	5,2
54	—	—	1906	—	—	11,0
59,5	1190	1320	—	5,9	7,8	—
66,6	4080	1700	—	22,1	10,8	—

Diese Angaben für die Molekulargewichte, die der Arbeit von Rieß und Barth entnommen sind, dürfen natürlich nur als Näherungswerte betrachtet werden. Ebenso die Angaben über die Zahl der Cr-Atome pro Molekül. Bei den basischen Chromsulfaten wurde außerdem angenommen, daß ca. 40 Proz. des gesamtvorhandenen SO_4 in komplexgebundener Form vorliegen.

Der Verlauf dieser Kurven scheint zum Ausdruck zu bringen, daß die Möglichkeit, Chromsalzlösungen hochbasisch zu machen, eine Grenze findet, welche bei Chromchlorid und Chromnitrat zwischen 60 Proz. und 70 Proz. Basizität und bei Chromsulfat bei etwa 55 Proz. Basizität liegt. In Wirklichkeit liegt aber eine solche Grenze nur bei Chromsulfat vor. Das sogenannte „zwei-Drittelbasische" Chromsulfat, oder in der Sprache der Komplexchemie ausgedrückt, das Dihydroxochromisulfat ist unlöslich. Unlöslich in Gegenwart von Sulfationen sind auch die hochmolekularen basischen Aggregate, die in ihren Randatomen 2 Hydroxogruppen enthalten. Die Unlöslichkeit des Komplexes $[Cr_2(OH)_4SO_4]$ ist weiterhin der Grund dafür, daß die aus Chromnitrat oder Chromchlorid hergestellten Chromhydroxydsole bei Zugabe von Sulfationen ausflocken.

Diese Chromsole sind nun nichts anderes als hochbasische Chromchlorid- oder -nitratlösungen, bei denen man durch Dialyse die Umsetzungsprodukte des Basischmachens, z. B. Na-nitrat oder -chlorid entfernt hat (14). Die Existenz dieser Sole, welche auch als basische Chromsalzlösungen eines Basizitätsgrades von nahezu 100 Proz. aufgefaßt werden können, zeigt also, daß man bei den Lösungen dieser Chromsalze praktisch keine Grenze der Basizität kennt. In den genannten Solen ist übrigens eine Teilchengrößenbestimmung auch auf ultramikroskopischem Wege möglich; doch interessiert diese Methode im Zusammenhang mit dem Gerbproblem nicht, weil, wie noch näher gezeigt werden wird, Lösungen von so extrem hoher Basizität, daß die Lösungsteilchen einen Tyndall-Effekt hervorrufen, nicht zur Gerbung gebraucht werden können.

Mit den angegebenen Maximalwerten der Basizität bei den gerbtechnisch in Frage kommenden Chromsalzen — bei Chromnitrat und -chlorid fast 100 Proz., bei Chromsulfat ca. 55 Proz. — steht nun in scheinbarem Widerspruch die Tatsache, daß durch Zugabe von verdünnter Lauge zu den normalen Lösungen dieser Chromsalze schon bei einer erheblich niedrigeren Basizitätsstufe eine Ausflockung beobachtet wird. Dieser sogenannte Ausflockungspunkt wird in Chromsulfatlösungen bei 23,3 Proz., in Chromchloridlösungen bei 30,8 Proz. Basizität[1]) gefunden (15). Wenn man jedoch bei Erreichung des Ausflockungspunktes die Chromlösung etwas stehen läßt, so verschwindet die Trübung, da infolge Alterung der Brühe eine Nachhydrolyse erfolgt, wodurch soviel Säure gebildet wird, als zur Peptisierung dieser Aggregate ausreicht. Wenn man vom Ausflockungspunkte an dies Basischmachen immer nur in sehr kleinen Schritten vornimmt und den etwa sich bildenden Flockungen Zeit läßt, sich wieder zu lösen, so kommt man

[1]) Die obigen Zahlen beziehen sich auf Lösungen mit 1 g Cr im Liter. Außer von der Konzentration (15) sind diese Ausflockungspunkte von Neutralsalzzusätzen (15) und von der Vorbehandlung der Lösung durch Erhitzen abhängig (15, 16).

schließlich zu den oben angegebenen hohen Basizitäten. Gibt man in diesem Bereich jedoch zu schnell Alkali zu, dann wird ein Teil dieser Flockung nicht mehr gelöst, sondern verbleibt, indem die Flockung als solche altert und säureunempfindlich wird. Chromlösungen mit bleibender Abscheidung sind natürlich für die Gerbung ungeeignet, da das ausgeflockte Chrom nicht mehr von der Haut aufgenommen wird.

Überblicken wir nun rückblickend die verschiedenen Einflüsse des Basischmachens, Alterns und der dem Chromatom zugeordneten Anionen auf Azidität, Teilchengröße, Beständigkeit und erreichbares Basizitätsmaximum, ferner auf den Quellungszustand der Hautsubstanz in der Chromlösung, so kann man verstehen, daß eine erhebliche Arbeitsleistung erforderlich war, diese recht verwickelten Zusammenhänge erschöpfend aufzuklären. Man kann jedoch sagen, daß dieses Kapitel der Chemie der Chromgerbung heute abgeschlossen ist. So lange die Forschung mit ihm beschäftigt war, hatte sie begreiflicherweise weniger Interesse für die Wechselwirkung der Chromsalze mit der Hautsubstanz aufgebracht. Erst nach Abschluß des genannten Kapitels trat die Frage, wie nun eigentlich die Bindung des Chroms an die Hautsubstanz zustande kommt, stärker in den Vordergrund und hat die Diskussion über das Problem der Chromgerbung erneut aufleben lassen. Wir wollen uns nunmehr dieser Frage zuwenden.

b) Die Bindung des Chroms an die Hautsubstanz.

α) Die Bildung glykokollsalzähnlicher Komplexverbindungen des Chromes mit der Hautsubstanz. Läßt man eine normale oder schwach basisch gemachte Chromsalzlösung einige Zeit auf Hautsubstanz einwirken, so verschwinden die Chromsalze teilweise aus der Lösung und reichern sich an der Haut an, wie an der blauvioletten Verfärbung der Hautsubstanz leicht erkannt werden kann. Durch Wasser lassen sich diese Chromsalze nicht auswaschen, auch nicht durch schwachsaure oder sehr schwach alkalische Elektrolytlösungen, wohl aber mehr oder weniger vollständig durch stark saure Lösungen oder durch Alkali. Es braucht daraufhin nicht besonders betont zu werden, daß Chromsalzlösungen mit hohen Mineralsäurezusätzen nicht gerben, ebensowenig wie Chromsalzlösungen mit Alkalizusätzen das tun, bei denen entweder das Chrom als Hydroxyd ausfällt oder als Chromit in Lösung geht. Ferner hat sich gezeigt, daß Chromsalze, bei denen die koordinative Sphäre des Chroms durch Liganden von großer Haftfestigkeit besetzt ist, auch in dem schwach sauren bis neutralen p_H-Bereich der üblichen Chromgerbung nicht gerbfähig sind. Solche Salze sind z. B. das Trioxalatokaliumchromiat, das Hexaharnstoffchromchlorid oder das Triglykokollchromsalz. Dagegen gerben alle Chromsalze, die Liganden von schwacher Haftfestigkeit besitzen, insbesondere die Aquosalze, Chromsalze mit komplexgebundenen Säureresten wie Chloro- und Sulfatochromsalze u. a. m. Wir sind gezwungen, derartige Beobachtungen bei der Beantwortung der Frage, wie Chrom durch die Hautsubstanz gebunden wird, heranzuziehen, weil eine unmittelbare Analyse des Chromleders bei der komplizierten Zusammensetzung der Hautsubstanz keinen Hinweis auf die Bindungsart liefert. Die Menge des von der Haut gebundenen Chroms ist in sehr weiten Grenzen durch die Bedingungen der Gerbung, also durch Chromkonzentration, Basizität, Neutralsalzgehalt, Art der Brühenzugabe zur Hautsubstanz, Zeitdauer, Temperatur und durch noch viele andere Faktoren abänderbar. Fest steht, daß von einer Stöchiometrie, wie sie z. B. bei der Reaktion der Haut mit Säuren auftritt, im Falle der Chromgerbung nicht die Rede sein kann: einmal reagieren die Bauelemente der Haut, die Fasern, mit der Chromsalzlösung nicht vollständig durch und außerdem ist eine Stöchiometrie wegen der Polydispersität der basischen Chromaggregate, welches die eigentlichen Gerbstoffe sind, von vornherein ausgeschlossen. Die Tatsache, daß man aus der Anwendbarkeit der Freundlich'schen Adsorptionsgleichung auf die Chromaufnahme aus Chromlösungen verschiedener Konzentration auf das Vorliegen einer „Adsorption" von Chrom durch das Hautkollagen geschlossen hat (8), ist natürlich für die vorliegende Fragestellung ohne Bedeutung.

Diese Frage lautet: welche speziellen Gruppen des Eiweißkörpers Kollagen sind für die Bindung des Chroms verantwortlich zu machen? Aus den genannten Beobachtungen über den p_H-Bereich der Chromaufnahme und über die Möglichkeit der Entfernung des Chroms aus der Haut durch Säure und Alkali wird die Vermutung nahegelegt, daß die Chromsalze in der Haut Gruppen vorfinden, mit denen sie stabile Komplexverbindungen bilden; denn die Bedingungen für die Bildung und Beständigkeit komplexer Chromsalze mit irgendwelchen dafür geeigneten Stoffen, z. B. mit Harnstoff, Rhodaniden, schwachen organischen Säuren, Aminen usw. sind die gleichen, wie wir sie für das Zustandekommen und die Stabilität der Chromhautsubstanzverbindung kennengelernt

haben. Wir können nun weiter folgern, daß die gesuchten komplexaktiven Gruppen der Hautsubstanz polare Gruppen sein müssen, da Komplexverbindungen des Chroms und anderer Metallatome mit apolaren Gruppen oder nicht dipolig gebauten Molekülen unbekannt sind. In der Hautsubstanz kennen wir nun wie in jedem anderen Eiweißkörper zwei Arten von polaren Gruppen verschieden starker Polarität, das sind einmal die im p_H-Bereich der Chromgerbung ionisierten Karboxyl- und Aminogruppen, welche für das amphotere Verhalten des Proteins verantwortlich sind und in zweiter Linie die im besagten p_H-Bereich nicht ionisierten Peptidgruppen. Beide Gruppenarten sind geeignet, mit Metallsalzen Komplexverbindungen zu bilden: die Karboxyl- und Aminogruppen sind z. B. in dem bekannten, von Ley (17) eingehend untersuchten blauen Kupferglykokollsalz I an Cu „komplex" gebunden. Die Peptidgruppen bilden anderseits unter den Bedingungen der Biuretreaktion mit Cu Komplexsalze von ausgeprägter Rot-Violettfarbe. Daß Glykokoll auch mit Chrom innere Salze bildet, ist ebenfalls von Ley (18) gezeigt worden. Aber auch Komplexverbindungen des Chroms mit Peptidgruppen sind unter den Bedingungen der Biuretreaktion nachweisbar (19). Nun sind die Bedingungen der Biuretreaktion bekanntlich in erster Linie durch eine hohe Alkalität charakterisiert. Da jedoch Alkali die Chromhautsubstanzverbindung zerstört, so ist unmöglich, daß diese Verbindung auf einer komplexen Chrom-Peptidgruppenbindung beruht. Es bleibt daher als wahrscheinlichste Annahme übrig, daß die Chromsalze der Gerblösung unter Komplexbildung mit freien Amino- und Karboxylgruppen der Hautsubstanz reagieren und so in verhältnismäßig stabiler Weise von der Hautsubstanz gebunden werden.

Für die Richtigkeit der Annahme lassen sich verschiedene Beweise erbringen. Da bei der hochpolymeren Natur der Hautsubstanz die Isolierung irgendwelcher kristalliner, näher analysierbarer Verbindungen des Chroms unmöglich ist, so kann die Beweisführung immer nur von der Farbänderung des Chroms ausgehen, die glücklicherweise sehr charakteristisch ist und weitgehende Schlüsse auf die Art der Wechselwirkung des Chroms mit anderen Verbindungen erlaubt. Die faserförmige, doppelbrechende und lichtundurchlässige Hautsubstanz in der ursprünglichen Form eignet sich allerdings für Farbmessungen sehr schlecht. Durch eine einfache, die eigentliche chemische Zusammensetzung nicht berührende Umsetzung, durch die sogenannte Verleimung läßt sich jedoch das Kollagen in eine homogene transparente Masse verwandeln, die mit Gelatine zwar nicht vollständig identisch ist, aber doch ohne großen Fehler der Gelatine gleichgesetzt werden kann (29). Diese nahe Verwandtschaft der Gelatine mit dem Kollagen berechtigt uns, die Gelatine für Farbmessungen als Modellsubstanz, welche das Kollagen vertritt, zu verwenden.

Die Farbänderung der Chromsalze beim Zusammengeben mit Gelatine war für den Schreiber dieser zusammenfassenden Übersicht der erste Anlaß, die Chromreaktion mit der Haut als eine Komplexbildungsreaktion aufzufassen. Wenn man Gelatinegele mit Chromsalzlösungen überschichtet, so ist die oberste Zone des Gels durch die eindiffundierten Chromsalze in charakteristischer Weise rotviolett verfärbt. Insbesondere hatte sich gezeigt, daß auch basische, also intensiv grün gefärbte Chromsalzlösungen, gleichgültig ob erhitzt oder nicht erhitzt, nach Eindringen in das Gelatinegel diesem eine ausgesprochen violette Farbe erteilen. Die gleiche Farbänderung konnte auch beobachtet werden, als trockenes Spaltkollagen von pergamentartiger Transparenz ohne vorheriges Weichen mit basischen, also grünen Chromsalzlösungen behandelt wurde, wobei die Transparenz weitgehend erhalten blieb und daher eine Beurteilung der stattgefundenen Farbänderung beim Prüfen im durchfallenden Licht möglich war (21). Es lag sehr nahe, in diesem Falle die Farbänderung auf eine Entstehung von Organochromkomplexen zurückzuführen, da Chromsalze mit organischen Säureresten, wie Chromformiate, -azetate, -oxalate usw. ganz allgemein violett gefärbt sind. Ein Vergleich der Farben, welche beim Reagieren des Chroms einerseits mit p_H-gleicher Gelatine, anderseits mit einem p_H-gleichen Azetat-Essigsäure-Gemisch auftreten, zeigt jedoch, daß die in beiden Fällen auftretenden Komplexänderungen des Chroms nicht übereinstimmen (Fig. 6 und 7). Eine sehr weitgehende Übereinstimmung wurde jedoch erhalten, als Chrom mit einer p_H-gleichen Glykokoll-Lösung zusammengebracht und in ein Reaktionsgleichgewicht gebracht wurde (Fig. 8). Anderseits reagiert Glykokollester mit Chrom nicht, woraus geschlossen werden muß, daß die für die Chrom-Gelatine-Verbindung charakteristische Violettfärbung des Chromsalzes nur dann auftritt, wenn sowohl Karboxylgruppen wie Aminogruppen als Liganden zur Verfügung stehen, wie das bei Glykokoll der Fall ist. Die Komplexbildung in ihrer charakteristischen Färbung bleibt hingegen aus, wenn nur die eine oder andere Gruppenart vorhanden ist (Glykokollester bzw. Essigsäure) (22).

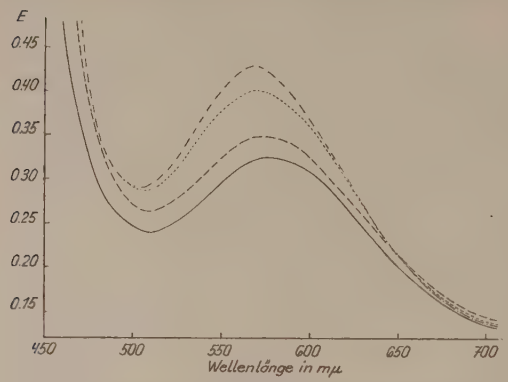


Fig. 6. Extinktionen von Chromchlorid—Gelatine-Gemischen bei verschiedenen Lichtwellenlängen. (König-Martens Spektralphotometer.)
50 Proz. basisch 0,05 Proz. Cr, kurz aufgekocht, gealtert. $p_H = 3{,}04$.
———— $CrCl_3$-Lösung und Gelatine hintereinander.
— — — — — sofort nach Mischung.
- - - - - - - - - - 16 Stunden nach Mischung.
- · - · - · - · - · 3 Tage nach Mischung.

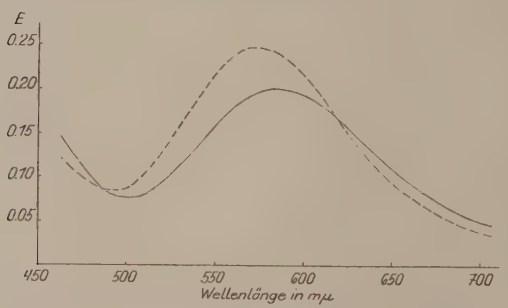


Fig. 7. Extinktionen vom Chromnitrat—Azetat-Puffergemisch bei verschiedenen Lichtwellenlängen. (König-Martens Spektralphotometer.) 50 Proz. bas. Cr-Nitratlösung, 0,05 Proz. Cr, kurz aufgekocht, gealtert, 10 Mol Essigsäure/1 Cr. $p_H = 3{,}0$.
———— beide Lösungen hintereinander.
— — — — — Mischung nach 48 Stunden.

Es darf nun allerdings nicht übersehen werden, daß die Übereinstimmung der Systeme Chromsalz-Glykokoll und Chromsalz-Gelatine hinsichtlich der Komplexfarben des Chroms nur dann gefunden wird, wenn man bestimmte Mengenverhältnisse von Chrom zu Glykokoll bzw. Chrom zu Gelatine in Ansatz bringt. Das Molverhälnis Cr: Gelatinestickstoff bei dem Versuch (Fig. 6) betrug 1:62, das Molverhältnis Cr: Glykokoll war 1:3. Dieses Verhältnis läßt sich bei Glykokoll leicht zugunsten eines Überschusses an komplexbildender Aminosäure steigern, wobei eine

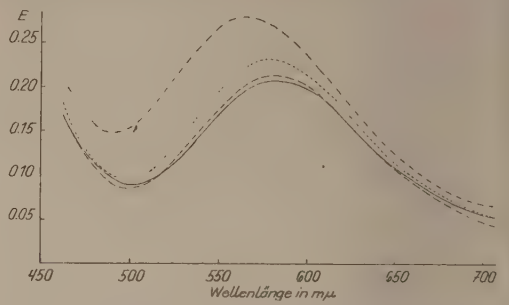


Fig. 8. Extinktionen von Chromnitrat—Glykokoll- (bzw. Glykokollester-) Gemischen bei verschiedenen Lichtwellenlängen (König-Martens Spektralphotometer).
3 Mol Glykokoll auf 1 Cr, sonst wie bei Fig. 7.
———— beide Lösungen hintereinander.
- - - - - - - - - - Mischung nach 24 Stunden.
- · - · - · - · - · kurz zum Kochen erhitzt.
— — — — — Chromnitrat und Glykokollester (10 Mol/1 Cr) gemischt, nach 48 Stdn.

wesentliche Intensivierung der Komplexfarbe erfolgt. Eine Absättigung der Chromkomplexe mit Glykokollresten gelingt erst, wenn man mindestens 15 Glykokollmoleküle auf ein Chromatom einwirken läßt. Bei Gelatine ist eine solche Konzentrationssteigerung unmöglich, weil sich bei ihr wegen einer alsbald einsetzenden Gerbung und Erstarrung der Gelatine zu einem unschmelzbaren Gel homogene Durchmischungen nicht erreichen lassen, wenn bei genügend hohen Chromkonzentrationen auch ein großer Überschuß von Eiweißkomponente gegenüber Chrom gewählt werden soll. Es zeigt sich z. B., daß bei Anwendung einer 0-basischen Chromnitratlösung ein Mischungsverhältnis mit Gelatine höchstens im Verhältnis Cr: N = 1:17 gelingt, wenn die entstehende Mischung 0,3 Proz. Chrom enthalten soll (23). Bei dem Versuch Fig. 6 war die Cr-Konzentration wesentlich geringer Die Vermischbarkeit der Chromlösung mit Gelatine wird jedoch in diesem Sinne erweiterungsfähig, wenn man die Gelatine etwas abbaut. Benutzt man z. B. zu der Komplexbildung eine schwach hydrolysierte, bei der Biuretreaktion noch positiv reagierende Gelatine, so kann man den Überschuß an Proteinkomponente so hoch wählen, daß man eine rein rote Komplexfarbe des Chromsalzes erhält, wie sie auch bei Anwendung von überschüssigem Glykokoll erreicht werden kann (Fig. 9). Die bessere Komplexbildungsfähigkeit der Gelatine gegenüber Chrom ist aber nicht allein auf die Verflüssigung der Gelatine und die Zerschlagung der Mizellstruktur der Gelatineteilchen zurückzuführen, sondern beruht

daneben auch auf einem Zuwachs an neuen komplexaktiven Karboxyl- und Aminogruppen. Vergleicht man nämlich die Lichtabsorptionskurven der Reaktionsprodukte von verschieden weit abgebauten Gelatinepräparaten mit Chrom bei gleichem Verhältnis Chrom zu Stickstoff, so werden in dem Grade, wie der Abbau fortschreitet, auch die Komplexfarben in der gleichen Weise intensiver, wie bei der Verschiebung des Verhältnisses Chrom zu Stickstoff zugunsten der Eiweißkomponente (Fig. 9 und 10). Da bei der Eiweiß-

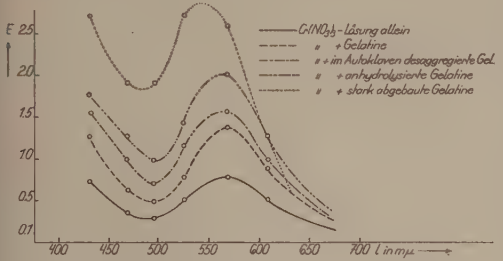


Fig. 9. Extinktionen von Chromnitrat—Gelatine-Mischungen (Gelatine stufenweise abgebaut) bei verschiedenen Lichtwellenlängen. Stufenphotometer mit Spektralfiltern. 0,3 Proz. Cr, 1 Cr: 10 N, kurz aufgekocht.

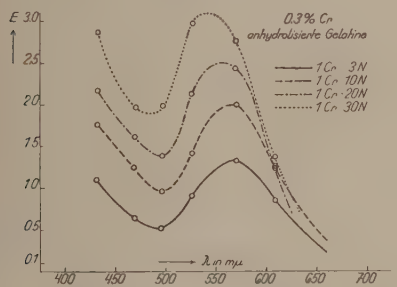


Fig. 10. Extinktionen von Chromnitrat—Gelatine-Mischungen bei verschiedenem Verhältnis Cr:N. Stufenphotometer. 0,3 Proz. Cr, anhydrolysierte Gelatine.

hydrolyse freie Karboxyl- und Aminogruppen entstehen, auf deren Freiwerden die Verstärkung der Komplexfarbe beruht, so muß auch bei unabgebauter Gelatine die deutlich bemerkbare, wenn auch beschränkte Komplexänderung auf freie Karboxyl- und Aminogruppen zurückgeführt werden, da es anders nicht zu verstehen wäre, daß der Abbau lediglich eine Intensivierung der Komplexfarbe, nicht dagegen eine prinzipielle Änderung des Farbtons hervorruft. Wenn wir den Chromkomplex, in welchem gleichzeitig Karboxylgruppen und Aminogruppen als Liganden vorhanden sind, einen glykokollsalzähnlichen Komplex nennen, so können wir sagen, daß die gerbenden Chromsalze mit der Haut eine glykokollsalzähnliche Komplexverbindung bilden.

Die zuletzt angeführte Beweisführung für die glykokollsalzähnliche Bindungsweise der Hautsubstanz mit Chromsalzen (23) [der erste Beweis bestand in der Analogie der Farbkurven der Systeme Chrom—Glykokoll und Chrom—Gelatine (22)] gewinnt noch an Überzeugungskraft, wenn wir die Komplexbildung der Hautsubstanz bzw. der Gelatine mit Kupfer im alkalischen Gebiet untersuchen (19). Die Farbe des Kupferkomplexes, der sich hierbei bildet, ist die gleiche wie die Farbe der bekannten Kupfer-Biuret-Verbindung. Wenn man jedoch die Gelatine genügend weit abbaut, verschwindet die „Biuretfarbe", und man erhält die Farbe der Kupferkomplexe mit Aminosäuren. In diesem Falle ist also der Abbau eines Eiweißkörpers mit einer Änderung der Farbe des Metallkomplexes verbunden, was auch sehr deutlich an den Lichtabsorptionskurven derartiger Systeme zu erkennen ist (Fig. 11). Diese Farbänderung beruht darauf, daß die Biuretfarbe der unabgebauten Gelatine eine Mischfarbe von Kupferkomplexen mit Peptidgruppen

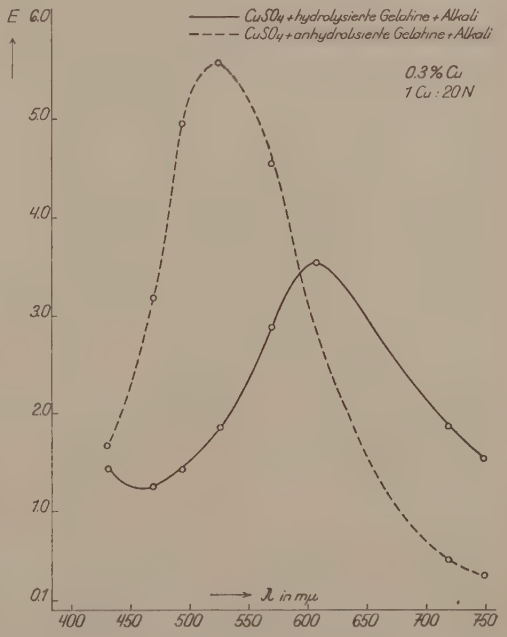
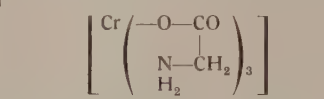


Fig. 11. Extinktionen von Kupfersulfat—Gelatine-Mischungen in stark alkalischer Lösung. Durch den Abbau der Gelatine ändert sich die Komplexfarbe des Kupfers von rot (——) nach blau (- - -). Stufenphotometer, 0,3 Proz. Cu, 1 Cu: 20 N.

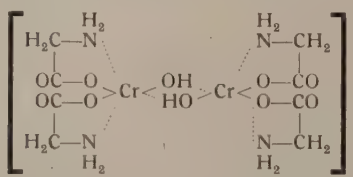
als Liganden (Eigenfarbe rot) und von „glykokollsalzähnlichen" Kupferkomplexen (Eigenfarbe blau) darstellt. Auf Grund der Hydrolyse verschwinden die Peptidgruppen und an ihre Stelle treten Karboxyl- und Aminogruppen, deren Komplexfarbe in dem mit Kupfersalz versetztem Hydrolysat allein vorherrscht. Wäre auch bei der Chromgerbung die Peptidgruppe als Ligand des Chromatoms mit im Spiele, so müßte beim Abbau der Gelatine ebenfalls eine Änderung des Farbtons und der Kurvencharakteristik der jeweiligen Chromkomplexverbindung zu bemerken sein. Das ist aber nicht der Fall.

Kehren wir zurück zu der Farbe der Chromverbindung mit unabgebauter Gelatine. Diese ist violett und erweist sich dadurch als die Farbe eines Chromkomplexes, der mit den polaren Gruppen des Eiweißkörpers nicht abgesättigt ist. Wäre er nämlich abgesättigt, so müßte seine Farbe rein rot sein. Daß man mit unabgebauter Gelatine diese rote Komplexfarbe nicht bekommt, kann aber nicht allein an der Schwierigkeit der homogenen Vermischung von hochkonzentrierter Gelatinelösung und Chromlösung liegen, denn man bekommt ja auch durch Hineindiffundierenlassen von Chromsalzen in Gelatinegel, wobei die geschilderten Schwierigkeiten wegfallen, immer nur eine violette Komplexfarbe. Es gibt für diese bemerkenswerte Tatsache nur eine Erklärung: in der Gelatine sind die komplexbildenden Gruppen gittermäßig fixiert und liegen so vereinzelt, daß ein Chromatom immer nur ein Gruppenpaar in seine koordinative Sphäre aufnehmen kann. Der Komplex des an die Hautsubstanz gebundenen Chromatoms ist also ein gemischter Komplex von der Art, wie man sie in der Chromchemie häufig findet. Dieser Hinweis ist notwendig, um zu verstehen, daß wir von den beiden bekannten, leicht kristallin erhältlichen Chromglykokollsalzen nicht das rein rote Triglykokoll-Chromsalz der Formel



I

sondern das violettfarbene, basische Tetraglykokoll-Dichromsalz



II

als Modellsubstanz für die Komplexform der Chrom—Hautsubstanz-Verbindung zu wählen haben. Jedoch auch diese Verbindung entspricht nicht ganz der Chrom—Hautsubstanz-Verbindung, welche offenbar nur ein Karboxyl-Aminogruppenpaar im Chromkomplex enthält, während die übrigen Koordinationsstellen — genügende Neutralisation des Chromleders vorausgesetzt — durch Hydroxogruppen bzw. Sauerstoffbrücken, welche zu weiteren Chromatomen führen, besetzt zu denken sind. Eine Dihydroxo-Diaquomonoglykokoll-Verbindung des Chroms wäre also die richtige Modellsubstanz, deren Farbe eine Mischfarbe zwischen dem Rot bzw. Violett der Chromglykokollsalze und dem Grün der Basischen Salze sein müßte. Daß derartige Salze nicht kristallin erhältlich sind, ist wegen der Aggregationsfreudigkeit der Dihydroxosalze zu vielkernigen Aggregaten nicht verwunderlich. Man erhält solche Verbindungen jedoch in Lösung, wenn man Glykokoll oder Gelatine bzw. Gelatineabbauprodukte auf hochbasisches Chromsalz einwirken läßt. Die Farbe solcher Lösungen ist tatsächlich eine Kombination der roten Farbe der Glykokollkomplexe und der grünen Farbe der basischen Salze; sie läßt sich übrigens leicht durch Zusammengeben von Lösungen grüner basischer Salze und roter Glykokollkomplexe erzeugen.

Zum Verständnis der Chromgerbung ist es von Wichtigkeit, genaueres über die Haftfestigkeit der Liganden, die in einem basischen Chromglykokollkomplex enthalten sind, zu erfahren. Ist die Haftfestigkeit des Glykokolls größer oder diejenige der basischen Gruppen? Die Untersuchung dieser Frage hat zu dem Ergebnis geführt, daß zweifellos die basischen Gruppen haftfester sind, denn es ist nicht möglich, basische Aggregate des Chroms durch Zugabe von Glykokoll in die erwähnten glykokollreichen Komplexverbindungen zu überführen. Solche Salze bekommt man nur, wenn man von unaggregierten Chromsalzen, also mit normalen oder gar mit Säure versetzten Chromsalzlösungen ausgeht. Man erkennt das auch aus den Farbveränderungen der Chromsalze bei Zugabe von Glykokoll oder Gelatineabbauprodukten: will man zu einer intensiven Farbe des Chrom—Eiweiß-Komplexes gelangen, so muß man das Chromsalz in möglichst unaggregierter Form dem Eiweiß anbieten. Wenn nun auch zweifellos Glykokoll nicht in der Lage ist, basische Chromaggregate unter Desaggregierung und Verdrängung von Hydroxogruppen in rote Triglykokollsalze umzuwandeln, so ist anderseits doch nicht die Schlußfolgerung erlaubt, daß Hydroxogruppen komplexgebundene Glykokollreste (oder die entsprechenden Gruppen von Proteinen) unter allen Umständen aus dem Komplex zu ver-

drängen imstande wären. Es zeigt sich nämlich, daß die Komplexe, die mindestens zwei Glykokollreste im Komplex enthalten, gegen Alkali stabil sind, während ein Komplex mit nur einem Glykokollrest gegen Alkali unbeständig ist, derart, daß dieses Salz in Chromhydroxyd übergeführt wird. Das zeigen folgende Versuche (19):

Eine Chromnitratlösung wurde mit Glykokoll in verschiedenen Mengenverhältnissen versetzt und gekocht. Die Mischlösungen enthielten 0,3 Proz. Chrom und waren um so stärker rot gefärbt, je mehr Glykokoll zugegeben war. Diese Lösungen wurden stark alkalisch gemacht, und zwar wurden jeweils 2 ccm 2 n NaOH zu 5 ccm dieser Lösungen zugegeben. Die beobachteten Farbänderungen bzw. das Ausfallen von Chromhydroxyd sind in folgender Tabelle III angegeben.

Tabelle III.

Verhältnis Cr:N	Farbe der Lösung vor Alkalizusatz	Farbe der Lösung nach Alkalizusatz	Zustand des Systems nach Kochen und Abkühlen oder nach längerer Alterung in der Kälte
1:3	blau-violett	grün (Chromitfarbe)	Abscheidung von $Cr(OH)_3$
1:6	violett	grau-violett	Abscheidung von $Cr(OH)_3$
1:9	rot-violett	rot-violett	Mischfarbe von rot und grün
1:12	rot	rot, intensiver als ohne Alkali	blau-violett
1:15	reines rot	rot, intensiver als ohne Alkali	rot-violett

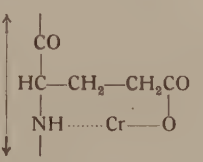
Genau so sind die Stabilitätsverhältnisse bei der Chrom-Gelatine-Gerbung. Weil mit unabgebauter Gelatine bzw. mit der nativen Hautsubstanz immer nur glykokollsalzähnliche Chromkomplexe mit einem Gruppenpaar möglich sind, so wird verständlich, daß Chromleder durch Alkali sehr leicht entgerbt werden kann.

Wie haben wir uns auf Grund der vorhergegangen Ausführungen die Chrom—Hautsubstanz-Verbindung, also die Bindung des Chroms in der Hautfaser, vorzustellen? (22).

An erster Stelle muß untersucht werden, welche Karboxylgruppen bzw. Aminogruppen der Hautsubstanz es sind, die bei der Gerbung salzartig an Chrom gebunden werden.

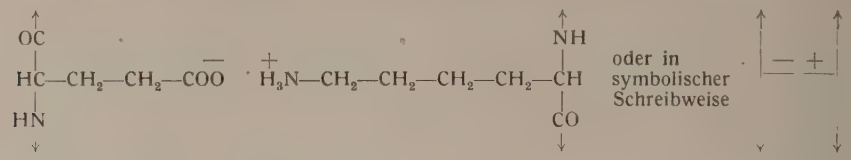
An Karboxylgruppen kommen zunächst die am Ende von Hauptvalenzketten befindlichen in Betracht, doch hat man darüber, wie viel derartige, am Ende von Hauptvalenzketten befindliche Karboxylgruppen im Kollagen vorliegen, keinerlei Anhaltspunkte. Wenn überhaupt welche vorhanden sind, so sind es jedenfalls sehr wenige, und es erscheint äußerst unwahrscheinlich, daß durch das Blockieren dieser wenigen Gruppen der so überaus auffällige und tiefgreifende Gerbeffekt ausgelöst werden sollte.

Wenn man von freien Karboxylgruppen im Kollagenmolekül spricht, so denkt man hauptsächlich an die freien, am Ende von Seitenketten befindlichen COOH-Gruppen der in die Hauptvalenzketten eingebauten Asparagin- und Glutaminsäurereste. Betrachten wir das Formelbild dieser Seitenketten mit den endständigen freien Karboxylgruppen, so erkennt man sofort, daß hier die wichtigste Vorbedingung für eine innere Komplexsalzbildung unter Beteiligung eines Stickstoffatoms fehlt, nämlich das in α-Stellung befindliche Stickstoffatom. Die Möglichkeit, daß ein vielgliedriger Ring unter Einbeziehung des Peptidstickstoffs der Hauptvalenzkette nach folgendem Schema gebildet wird, ist außerordentlich unwahrscheinlich:

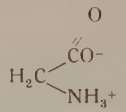


Der Doppelpfeil neben der Formel soll die Richtung angeben, in welcher die Kollagenmoleküle (Polypeptidketten) verlaufen.

In der modernen Eiweißchemie wird nun angenommen, daß bei faserförmig gebauten Proteinen den genannten endständigen Karboxylgruppen der Dikarbonsäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure endständige basische Gruppen der Diaminosäuren Lysin, Arginin und Histidin gegenüberstehen, wobei man annimmt, daß diese einander gegenüberstehenden polaren Gruppen zwitterionig aufgeladen sind und als Träger entgegengesetzter Ladungen eine salzartige Bindung eingehen. Nimmt man diese Vorstellung als richtig an, so befinden sich hier in unmittelbarer Nachbarschaft diejenigen Gruppen, die zusammen mit Chromsalzen ein inneres Komplexsalz bilden können.

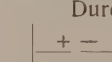


Es erscheint keineswegs nötig, daß die beiden polaren Gruppen, welche sich durch Einbeziehung in die koordinative Sphäre eines Metallatoms einander nähern, dem gleichen Molekül angehören wie die polaren Gruppen des Glykokolls oder Alanins, von denen man annimmt, daß sie teilweise als „inneres Salz":

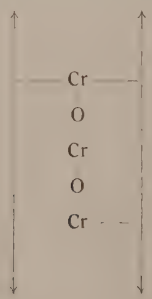


also ebenfalls mit einander angenäherten polaren Gruppen vorliegen. Wichtig ist nur, daß nicht zu viel Arbeit aufzuwenden ist, um diese beiden Gruppen einander zu nähern, weswegen die innere Komplexsalzbildung bei Aminosäuren auch nur mit α-Aminosäuren leicht gelingt, während bei β- und γ-Aminosäuren die Bildungsmöglichkeit innerer Komplexsalze stark abnimmt. Eine günstigere Situation für die Bildung eines gemischten Karboxylaminometallkomplexes scheint kaum denkbar als die vorliegende, bei der diese beiden Gruppen in leicht dissoziierbarer Weise in einer Art Ionengitter einander gegenüberstehen.

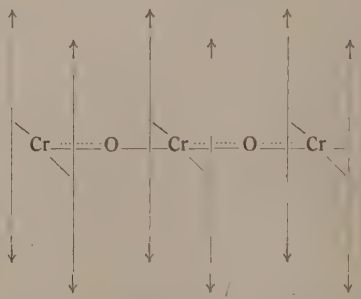
Der Ausdruck „Inneres Komplexsalz" ist auf diese Bindungsform des Chroms allerdings nicht mehr im ursprünglichen Sinne anwendbar, wohl aber in einem übertragenen Sinne, wenn man nämlich die beiden polaren Enden der Seitenketten, die zwei verschiedenen Polypeptidketten und damit zwei verschiedenen Molekülen angehören, als einem Molekül angehörig betrachtet. Diese Übertragung erscheint durchaus erlaubt, da die so miteinander verketteten Moleküle (Hauptvalenzketten) zwar durch Quellung bis zu einem gewissen Grade voneinander getrennt, jedoch nicht ohne weitgehenden Abbau endgültig auseinandergerissen werden können.

Durch den Einbau eines Metallatoms in die  -Brücke, die zwei Eiweißmoleküle miteinander verbindet, ist jedoch noch keineswegs diejenige Veränderung der Hautsubstanz bewirkt, die eine Gerbung genannt werden kann. Sonst müßten nämlich Kupfersalze auch gerbend wirken, die mit besonderer Vorliebe Glykokollsalzkomplexe bilden und auch mit Gelatine die Bildung analoger Komplexverbindungen erkennen lassen.

Wenn die Einlagerung des Chroms eine völlig andere Wirkung auf die Haut hat als die des Kupfersalzes, so beruht das offenbar darauf, daß das unter Komplexbildung sich mit der Hautsubstanz verbindende Chromsalz basisch und daher mehrkernig ist bzw. im Laufe der Gerbung mehrkernig wird, und so eine genügende räumliche Ausdehnung besitzt, um noch an einer oder an mehreren anderen Stellen des Hautmolekülgitters in eine -Brücke eingebaut werden zu können, etwa in folgender Weise:



III



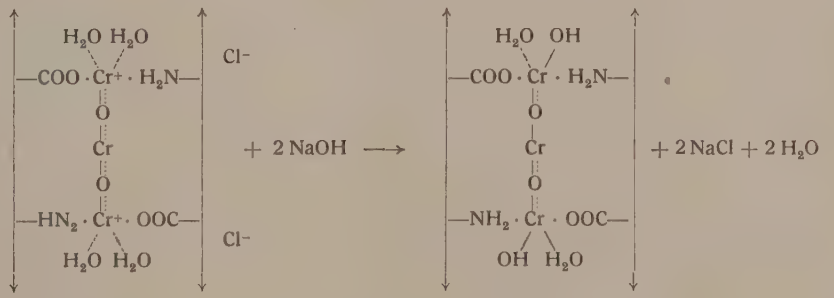
IV

Für das mittlere Cr-Atom in Schema IV ist die höchste Komplexstabilität bei bestmöglicher Verankerung im Gitter erreicht. Die andern beiden Cr-Atome enthalten noch austauschfähige Liganden (Säurereste oder Aquogruppen).

Eine wesentliche Stütze für die hier wiedergegebene Anschauung liefert die Untersuchung der mit der Chromgerbung verbundenen Änderungen des physikalischen Verhaltens der Hautfaser. Wir kommen darauf später zurück.

Zuvor muß noch gezeigt werden, welchen Einfluß die gerbereitechnisch wichtigen Prozesse der Neutralisierung und der Trocknung des Chromleders auf die Chromhautsubstanzverbindung der vorgeschlagenen Formulierung haben.

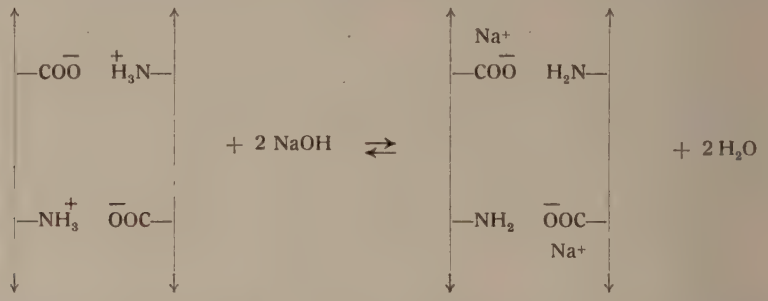
β) Einfluß des Abstumpfens bzw. Neutralisierens während und nach der Chromgerbung auf die Chromhautsubstanzkomplexverbindung. Auf empirischem Wege hat die Praxis der Chromgerbung als zweckmäßig herausgefunden, die Haut in gepickeltem Zustand (also mit Säure beladen) in die Gerbbrühe zu bringen, welche höchstens $^1/_3$ basisch ist. Erst im Laufe der Gerbung wird durch Abstumpfen eine höhere Basizität herbeigeführt. Bei dieser Durchführung der Angerbung bewirkt die Haut keine nennenswerte Basizitätserhöhung der Chrombrühe, da sie letzterer keine Säure mehr zu entziehen vermag. Es können in einem solchen Gerbansatz nur Hexaquosalze und Monohydroxosalze bzw. deren Aggregationsprodukte anwesend sein, die nach Ausweis der geschilderten Molekulargewichtsbestimmungen von kleiner Teilchengröße sind. Diese Chromsalze können wegen ihrer Kleinheit verhältnismäßig leicht in die Haut eindringen, und sie werden daran auch nicht durch die Affinität zur Hautsubstanz gehindert; denn infolge der verhältnismäßig sauren Reaktion der Haut ist die Komplexbildungstendenz vermindert. Im weiteren Verlauf der Gerbung wird die Chrombrühe „abgestumpft", d. h. durch Zugabe von Soda höher basisch gemacht. Hierdurch wird zweierlei bewirkt, erstens eine Begünstigung der komplexen Bindung der polaren Gruppen der Haut an Chrom [das Chrom—Glykokoll-Salz ist im neutralen Gebiet am stabilsten; durch Behandeln mit Säure (besonders bei gleichzeitiger Erwärmung) wird dieses Salz zerstört] und zweitens eine Vermehrung der Bildung von basischen Aggregaten bzw. eine Teilchenvergrößerung der Chromsalze, insbesondere derjenigen, die bereits mit der Haut reagiert haben. Nur die höher basischen Salze des Chroms bilden räumlich genügend ausgedehnte und zugleich genügend stabile Aggregate, welche in der Lage sind, mit mehreren auseinanderliegenden $\underline{\pm}$ $\underline{=}$-Brücken zu reagieren und so eine stabile innere Verbindung des Gitters zu verursachen. Die Tatsache, daß Kupfersalze trotz der Reaktionsfreudigkeit mit Glykokoll nicht als Gerbstoffe wirken (nämlich weil sie nicht stabile basische Aggregate bilden können), ist für diese Anschauung eine wichtige Stütze. Während der Gerbung pflegt man mit Rücksicht auf eine eventuelle Ausflockung der Chrombrühen (es handelt sich so gut wie immer um Sulfatbrühen) nicht weiter abzustumpfen bis zu einer Brühenbasizität von etwa 50 Proz. Das weitere Abstumpfen wird an dem Leder vorgenommen, das inzwischen zur Stabilisierung der Chrom—Hautsubstanz-Komplexe für einige Zeit gelagert wurde. Diesen Vorgang bezeichnet man als Neutralisierung. Bei der Neutralisierung von Chromleder wird Säure entfernt, die teils an Chrom, teils an die Hautsubstanz gebunden ist. Dabei wird das in das Gitter eingebaute Chromatom die höchste erreichbare Basizitätsstufe, nämlich die eines 66,6 Proz. basischen Salzes einnehmen: Der Vorgang läßt sich folgendermaßen formelmäßig darstellen (21):



Die so gebildeten Verbindungen können auf Grund ihrer freien OH-Gruppen weiter miteinander aggregieren und so die Vernetzungswirkung verstärken. Natürlich kann auch eine Aggregation eines an Hautsubstanzkomplexe gebundenen Gerbstoffteilchens mit anderen basischen Chromkomplexen erfolgen, die ihrerseits nicht mit der Hautsubstanz direkt verbunden sind.

Wird eine derartig völlig aggregierte, durch die obige Formel versinnbildlichte Chrom—Hautsubstanz-Verbindung mit Alkali behandelt, so

wird die Chromverbindung unter Sprengung der komplexen Bindung der Karboxylgruppe an die Hautsubstanz in Chromhydroxyd bzw. in Natriumchromit überführt. Zugleich wird von der entgerbten Hautsubstanz in der normalen Weise Alkali gebunden, nach dem Schema:

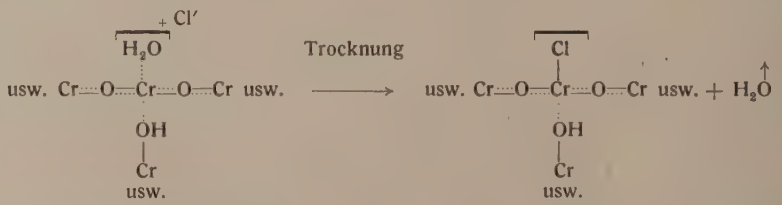


Die Folge ist, daß die Gittervernähung aufgehoben wird und alsbald eine Alkaliquellung der Hautsubstanz erfolgt, wobei gleichzeitig Chrom in Lösung geht.

γ) Das Verhalten des Chrom—Hautsubstanz-Komplexes beim Trocknen des Leders. Die bisherigen Beobachtungen bezogen sich ausschließlich auf solche Komplexänderungen des Chroms, die in wässeriger Lösung bzw. im feuchten Leder vor sich gehen können. Wir wollen nun untersuchen, wie sich der Chrom—Hautsubstanz-Komplex beim Entzug von Wasser, also beim Auftrocknen des Leders, verhält.

Ist der Chrom—Hautsubstanz-Komplex bereits in der Flotte (z. B. in der des Neutralisierungsbades) stabilisiert, d. h. mit komplexbeständigen Liganden abgesättigt worden, so daß er hydrolysierbare Aquogruppen als Liganden nicht mehr enthält, dann findet natürlich im Verlaufe der Trocknung eine weitere Komplexänderung nicht mehr statt. Anders ist es dagegen bei Chromkomplexen, die noch nicht stabilisiert sind und, wie man aus dem Formelbild (S. 171) ersieht, noch Säure in ionogener Bindung enthalten. In diesem Falle dürfen wir annehmen, daß beim Trocknen diese an Chrom ionogen gebundene Säure in eine komplexe Bindung übergehen wird, so daß ein „Azidokomplex" gebildet wird. Ein derartiges Verhalten entspricht nämlich durchaus der Azidokomplexbildung, wie sie beim Einengen und Trocknen von Chromsalzlösungen und von technischen Chromgerbbrühen beobachtet wird. Untersucht man die Komplexzusammensetzung der Chromgerbstoffe in gut getrocknetem Leder auf chemisch-analytischem Wege, so zeigt sich tatsächlich, daß die im Leder vorhandene Säure, die an Chrom gebunden ist, sich in komplexer Bindungsform befindet (24). Man kommt so zu der Vorstellung, daß der im Chromleder als Gerbstoff vorhandene Chromkomplex ungeladen sei. Dieser Befund entspricht also durchaus den Erwartungen.

Es mag hierbei dahingestellt bleiben, ob die Säure von denjenigen Chromatomen komplex gebunden wird, welche direkt mit der Hautsubstanz verbunden sind, oder von solchen, die indirekt mit ihr in Verbindung stehen (letztere werden auch als sekundär gebundenes Chrom bezeichnet). Wie diese Azidokomplexbildung an einem zusätzlich gebundenen Chromatom zu denken ist, zeigt folgendes Formelbild (2):



In dem noch nicht getrockneten Leder ist hingegen der gerbende Chromkomplex ionisiert bzw. hydrolysiert, derart, daß ein wässeriger Auszug des Leders freie Säure enthält. Nun gilt „freie" Säure als gefährlicher Feind des Leders, weil beim längeren Lagern die Hautsubstanz allmählich hydrolytisch abgebaut wird, wodurch das Leder in seinen mechanischen Eigenschaften, insbeson-

dere in seiner Reißfestigkeit, stark verliert. Daß die beim nassen Chromleder leicht festzustellende freie Säure ungefährlich ist, beruht eben darauf, daß diese Säure gar nicht „frei" ist, sondern tatsächlich dem Chromsalz angehört und von ihm zwar vorübergehend durch Hydrolyse getrennt wird, aber beim Trocknen wiederum durch das basische Chromsalz gebunden wird, wobei die Basizität entsprechend zurückgeht. Erst wenn das Chromsalz im Leder keine oder sogar eine „negative Basizität" besitzt, würde die Gefahr der Säureschädigung bestehen; in diesem Falle ist aber auch die Gerbwirkung nicht vorhanden, die ja an die Existenz basischer Aggregate gebunden ist. Daß eine Säureschädigung bei nur gepickelten, von basischen Salzen freien Ledern auftritt, kann sehr oft beobachtet werden. Auch findet man Säureschädigung bei Eisensalzen, die auch im trockenen Leder auf Grund ihrer Hygroskopizität hydrolysieren (siehe auch S. 185).

Was das Trocknen des Chromleders betrifft, so benutzt die Technik hierbei meistens ziemlich hohe Temperaturen. Auch mit diesem Verfahren sind, ähnlich wie mit der Neutralisierung, mehrere Wirkungen verbunden. Wir erwähnen hier nur diejenigen, welche die Beschaffenheit der eigentlichen Chrom—Hautsubstanz-Verbindung betreffen. Die Heißtrocknung begünstigt sowohl die Alterung der basischen Aggregate (so daß sie noch säureunempfindlicher werden), als auch die komplexe Bindung der polaren Gruppen der Hautsubstanz an Chrom. Letzteres wissen wir deswegen, weil Chrom—Glykokoll-Lösungen durch Erhitzung sofort die Komplexfarbe erhalten, deren Bildung in der Kälte sich über sehr lange Zeit hin erstreckt.

c) Der Einfluß der Bindung der basischen Chromsalze auf die physikalischen Eigenschaften der Gelatine bzw. der Hautsubstanz.

α) Schmelzpunktserhöhung bzw. Aufhebung der Schmelzbarkeit von Gelatinegelen. Die Aufnahme und — wenigstens bei einfachem Waschen mit Wasser — nicht mehr zu lösende Verbindung von komplexbildenden Salzen mit der Hautsubstanz ist noch nicht mit einer Gerbung gleichzusetzen, wie man an dem Beispiel der Kupfersalze erkennt. Wir müssen daher der Gerbwirkung selbst unsere Aufmerksamkeit zuwenden. Diese ist in sehr einfacher Weise an der Veränderung der Gelatine zu bemerken, wenn Chromsalze auf sie einwirken. Obwohl sich Gelatinelösungen mit verdünnten und nicht zu hochbasischen Chromlösungen ohne Schwierigkeiten mischen lassen (während es sonst allgemein als Kennzeichen eines Gerbstoffes gilt, daß er bei Berührung mit Gelatine sofort eine Flockung bewirkt), so findet doch in ziemlich kurzer Zeit eine Veränderung der Gelatine statt, die sich darin äußert, daß die Gelatine, nachdem sie zum Gel erstarrt ist, nicht mehr zum Sol aufgeschmolzen werden kann (12, 25). Bereits das Erstarren der Chrom—Gelatine-Mischung ist zum Teil als Auswirkung einer Gerbwirkung anzusprechen. Wenn man ein bei ca. 40° C hergestelltes Gemisch bei dieser Temperatur stehen läßt, bei der die Gelatine sonst flüssig bleibt, so erfolgt trotzdem eine Gelbildung. Sie tritt sogar um so schneller ein, je stärker man das Gemisch erhitzt, was für jeden, der einmal Gelatinelösungen zwecks Gelbildung abgekühlt und umgekehrt Gelatinegele zwecks Solbildung erwärmt hat, äußerst paradox wirkt; hierin ist sehr deutlich die Gesetzmäßigkeit wiederzuerkennen, auf die schon hingewiesen wurde, daß die Komplexbildung der Chromatome mit Karboxyl- und Aminogruppen durch Erhitzen sehr stark beschleunigt wird. Sogar schwach abgebaute Gelatine, die ihr Gelatinierungsvermögen verloren hat, kann unter dem Einfluß der gerbenden Wirkung der Chromsalze erneut zu einem Gel zusammengekittet werden.

Dieser Einfluß der Chromsalze auf die Gelatine ist zweifellos eine Vernetzungswirkung: jedes Chromteilchen kann dank seiner Mehrkernigkeit mit mehreren Gelatineteilchen reagieren, derart, daß zwischen den Gelatineteilchen auch dann ein Zusammenhang gebildet wird, wenn die natürliche Zusammenhangsbildung der Gelatinierung durch Erhitzen oder Abbau unwirksam gemacht wird. Das Besondere der Chromsalze, worauf schon an dieser Stelle hingewiesen sei, ist in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Gelatine oder ähnlichen Komplexbildnern zu erblicken. Deswegen gelingt es mühelos, die Chromsalze vor Einsetzen der Gerbwirkung mit der Gelatine zu durchmischen. Wir werden sehen, daß andere Mineralgerbsysteme sich hierin grundsätzlich anders verhalten. Nur wenn man hochbasische Chromlösungen mit Gelatine zusammenbringt, so erfolgt sofort eine Fällung. Diese beruht aber nicht so sehr auf einer Gerbwirkung, sondern in erster Linie darauf, daß hochbasische Chromsalze gegen jede weitere Basizitätserhöhung, die nicht äußerst vorsichtig vorgenommen wird, mit Ausflocken reagieren. Gelatine wirkt kraft ihres Säurebindungsvermögens in starkem Maße basizitätserhöhend. Aber auch bei Chromlösungen geringer Basizität gibt es unter bestimmten Bedingungen Flockungen mit Gelatine, näm-

lich wenn die Chromkonzentrationen so hoch gewählt werden, daß eine extreme Pickelwirkung auf die Gelatine ausgeübt wird.

In der folgenden Tabelle IV sind die Ergebnisse von Versuchen zusammengestellt, welche zur Untersuchung der Beziehungen zwischen der Gelatinekonzentration eines Gels, der Chromkonzentration und der Basizität der Chromsalzlösung vor der Vermischung mit der Gelatinelösung in ihrer Auswirkung auf die Schmelz-

Tabelle IV.

Basizität der angew. Cr-Lösungen	0 Proz.			33 Proz.			50 Proz.		
Konz. des Cr-Gelatinegemisches an Gelatine	$2^1/_2$	5	10	$2^1/_2$	5	10	$2^1/_2$	5	10
Cr-Konz. des Chrom-Gelatinegemischs									
2 Proz.	36°	42°	70°	80°	95°	kochf.			
1 „	37°	46°	100°	95°	kochf.	„	kochf.	kochf.	kochf.
0,5 „	37°	74°	kochf.	kochf.	„	„	„	„	„
0,25 „	52°	100°	„	„	„	„	„	„	„
0,1 „	91°	kochf.	„	„	„	„	„	„	„
0,05 „	kochf.	„	„	„	„	„	„	„	„
0,04 „	„	„	„	„	„	„	„	„	„
0,035 „	„	„	„	„	„	„	„	„	96°
0,03 „	„	„	„	„	„	100°	„	„	92°
0,025 „	„	„	100°	„	„	92°	100°	98°	80°
0,02 „	„	„	96°	100°	97°	85°	92°	89°	73°
0,01 „	83°	78°	60°	75°	68°	53°	60°	54°	46°
0,0066 „	70°	61°	50°	60°	57°	45°	50°	49°	41°

punktserhöhung bzw. Kochfestigkeit des Misch-gels dienten. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf das fertige Chrom—Gelatine-Gel. Zur Herstellung wurden jeweils gleiche Teile doppeltkonzentrierter Lösungen, als für das Gel angegeben, bei ca. 40° C zusammengegossen, gut vermischt und 24 Stunden erstarren gelassen.

Eine vollständige Kochfestigkeit erhält man nur in einem bestimmten mittleren Konzentrationsbereich von Chrom im Gel, und zwar sind die Grenzen dieses Bereiches um so mehr nach höheren Chromkonzentrationen hin verschoben, je höher erstens die Gelatinekonzentration des Gels und zweitens die Basizität der angewandten Chromlösung gewählt wird. Bei Chromkonzentrationen unterhalb des mittleren Konzentrationsbereiches reicht die Chrommenge nicht aus, um eine vollständige Gerbung herbeizuführen; man erhält angegerbte Gele, deren Schmelzpunkte je nach dem Chromgehalt erhöht sind, derart, daß eine einigermaßen lineare Abhängigkeit zwischen Schmelzpunkt und Chromgehalt des Gels besteht. Bei Chromkonzentrationen, die oberhalb des mittleren Konzentrationsbereiches liegen, ist das Chrom—Gelatine-Gemisch zu sauer, als daß eine Gerbung auftreten könnte. Bei ganz hohen Chromkonzentrationen erfolgt ein Ausflocken der Gelatine beim Zusammengeben beider Lösungen in derselben Weise wie bei Zugabe von salzreichen Pickellösungen zu Gelatine.

Daß bei höher konzentrierten Gelatinegelen auch höhere Chromkonzentrationen benötigt werden, damit der gleiche Gerbgrad erreicht wird, leuchtet ohne weiteres ein. Doch entspricht einer Verdoppelung der Gelatinekonzentration weniger als die doppelte Chrommenge. Das hängt damit zusammen, daß die höher konzentrierten Gelatinegele an sich bessere Geleigenschaften haben und durch dichtere Lagerung der Gelatineteilchen günstigere Voraussetzunegn für die Gerbung bieten.

Leicht zu verstehen ist auch der Befund, daß mit wachsender Basizität der angewandten Chromlösung erhöhte Chromkonzentrationen zur Herbeiführung vergleichbarer Gerbeffekte benötigt werden: In Lösungen gleichen Chromgehalts, aber verschiedener Basizität, ist auch die Konzentration der in Lösung befindlichen Chromteilchen verschieden. Im vorliegenden Falle ist übrigens die Basizität der Chromsalze im Gel bei allen drei Reihen viel höher als die der Ausgangslösung, weil die neutrale Gelatine, die im starken Überschuß vorhanden ist, sofort die Säure der zugegebenen Chromlösung bindet und so die Basizität erhöht. Nur so ist es überhaupt zu verstehen, daß im Falle der 0-basischen Chromlösung eine Gerbung der Gelatine zustande kommt.

β) Mutarotation der chromgegerbten Gelatine. Die durch Einlagerung von Chrom-

salzen unschmelzbar gewordenen Gelatinegele lassen sich zu einem interessanten Versuch verwenden, der zur Beantwortung der folgenden Frage dient. Die Gelatine kommt in zwei Modifikationen vor, deren Umwandlungspunkt der Schmelzpunkt von Gelatinegelen ist. Diese beiden Modifikationen unterscheiden sich außer durch den Hydratwassergehalt auch noch durch optische Eigenschaften, nämlich durch das Röntgendiagramm (26), durch Lichtabsorption (27) und spezifische Drehung (28). Wenn nun durch die Chromgerbung das Gel unschmelzbar geworden ist, also das äußere Merkmal der Umwandlung verloren hat, so könnte es sein, daß damit auch die andern Umwandlungserscheinungen aufgehoben worden sind. Diese Frage wurde durch Untersuchung der sogenannten Mutarotation der chromgegerbten Gelatine beantwortet, worunter man den Quotienten der spezifischen Drehungen der Gelformgelatine (gemessen bei 15° C) und der Solformgelatine (gemessen bei 38° C) versteht. Das Ergebnis war, daß die optischen Kennzeichen der Gel—Sol-Umwandlung auch bei der gegerbten, also nicht schmelzbaren, Gelatine auftreten.

Tabelle V. Drehungswerte von 5proz. Gelatinegelen mit 0 Proz. basischem Chromalaun versetzt.

Cr-Konzentration Proz. Cr bezogen auf Gelvolumen	$[\alpha]\ D^{15}$	$[\alpha]\ D^{38}$	Mutarotation $\frac{[\alpha]\ D^{15}}{[\alpha]\ D^{38}}$
0	208	114	1,83
0,01	204	118	1,73
0,05	193	113	1,71
0,1	157	115	1,37

Obwohl die Chrommengen zur Gerbung des Gels ausreichten, hat das Gel in allen drei Fällen seine optische Temperaturumwandlung behalten, allerdings tritt mit steigender Chrommenge eine zunehmende Hemmung der Umwandlung, kenntlich an der Verringerung der Mutarotation, auf. Dieses Ergebnis ist in zweierlei Richtung beachtenswert, erstens hinsichtlich der Theorie der Temperaturtransformation der Gelatine (25) und zweitens bezüglich des Einflusses, den die Gerbung auf die Gelatine ausübt. An dieser Stelle interessiert nur der zweite Gesichtspunkt.

Auf Grund der Gerbung erfolgt eine unverkennbare Verminderung der Werte für die Mutarotation. Diese Herabsetzung ist jedoch in denjenigen Fällen, wo man mit einem Minimum von Gerbstoff die Verfestigung erreicht, äußerst gering. Wir müssen daher annehmen, daß in diesen Fällen der größte Teil der Gelatine ungegerbt ist und sich die Umlagerungsfähigkeit erhalten hat. Die Versuche lassen sich mehr dahin deuten, daß das hochpolymere mizellartig gebaute Lösungsteilchen der Gelatine bei der Chromgerbung nur zu einem sehr geringen Teil „durchgegerbt" wird. Beim Abkühlen eines bei 40°C hergestellten Chrom—Gelatine-Gemisches wandeln sich nur diejenigen Anteile der Mizelle, die nicht durch Gerbung (in der Solform) fixiert sind, in die Gelform um, was sich in dem Auftreten eines verringerten Drehungswinkels des abgekühlten Gemisches äußert. Die Randzonen der Mizelle werden aber nicht nur durch die Gerbung in der Solform fixiert, sondern auch gegenseitig vernetzt, wodurch diese in Solform vorliegende Gelatine zu einem Gel verbunden wird, das unabhängig von Temperaturänderungen ist.

γ) Röntgenographische Untersuchung der Änderung der Gitterkonstante der Cr-gegerbten Kollagenfaser beim Quellen in Wasser. Es erhebt sich nun die Frage, wie weit man aus den Versuchen an Chromgelatine auf die Durchgerbung der nativen Hautfaser schließen kann. Von vornherein ist zu sagen, daß bei der kompakt gebauten Hautfaserfibrille die Durchgerbung viel weniger weitgehend sein wird, als bei der in Lösung befindlichen Gelatinemizelle, die außerdem noch viel lockerer gebaut ist, als ein entsprechender Anteil der nativen Hautsubstanz.

Über den Durchgerbungsgrad der chromgegerbten Kollagenfaser erhält man aus röntgenographischen Untersuchungen eine befriedigende Auskunft (29). Man erhält sie, da die Chromsalze selbst sich nur als geringe Verschleierung der Röntgenbilder kenntlich machten, nicht unmittelbar aus der Röntgenanalyse, sondern indirekt aus der röntgenographischen Untersuchung der Quellung bzw. Trocknung von Chromlederfasern. Der Hauptgitterabstand beträgt in der trockenen Faser des ungegerbten Kollagens 9,8 Å, in der nassen Faser 15—16 Å (30).

Daraus geht hervor, daß die Quellung der nativen Hautfaser mit einer Gittererweiterung und die Trocknung mit einer Gitterverengung verknüpft ist. Untersucht man in gleicher Weise Chromlederfasern unmittelbar nach der Gerbung, sodann nach der Trocknung und endlich nach erneuter Wasserbehandlung, so ist an der Abstandsveränderung der beiden äquatorialen Hauptschwärzungen erkennbar, daß die gegerbte Faser beim Wiederweichen in der gleichen Weise eine Gittererweiterung erfährt wie die ungegerbte Faser. Soweit also das röntgenographische Bild Aussagen erlaubt, hat die Chromgerbung keinen Einfluß auf den Quellungsmechanismus.

Auf der andern Seite ist jedoch eine Beeinflussung der Gerbung durch die Quellung unverkennbar, wenn man die mit der Quellung verbundene Dickenzunahme der Faser im gegerbten und ungegerbten Zustande mißt: bei gegerbten Fasern ist die Dickenzunahme stets etwas geringer als bei den ungegerbten (29). Auch bei gegerbten Gelatinefolien ist eine wesentliche Verminderung des Quellungsvermögens in Wasser zu beobachten. Die Herabsetzung der Quellung der gegerbten Faser ist so zu erklären, daß die beim Auftrocknen verengten Gitterspalten der gegerbten Anteile der Micelle durch Weichen in Wasser nicht mehr in völlig reversibler Weise aufgeweitet werden. Es liegt also ein Widerspruch zwischen den Befunden der direkten Quellungsmessungen und der röntgenographischen Analyse der gequollenen und der ungequollenen Lederfaser vor. Dieser Widerspruch ist am einfachsten dadurch zu erklären, daß die Hautfaser bzw. ihre feineren Bauelemente nur zu einem sehr geringen Anteil durchgegerbt sind und daß der Charakter des Röntgenbildes der nassen chromgegerbten Faser durch diejenigen Anteile des Hautfasergitters bestimmt wird, die von der Gerbung nicht erfaßt sind. Die ungegerbten Anteile scheinen danach mengenmäßig bei weitem über die gegerbten Anteile zu überwiegen. Die schmalen Randzonen der Faserelemente, die durch Chromeinlagerung im Quellungsverhalten verändert sind, vermögen sich in dem Röntgendiagramm der nassen Faser nicht durchzusetzen. Diese gegerbten Anteile genügen jedoch anderseits, um der Hautfaser hinsichtlich der Festigkeit, der Volumenvergrößerung bei der Quellung und der Temperaturbeständigkeit deutlich veränderte Eigenschaften zu verleihen.

δ) Technische Maßnahmen zur Verbesserung der Durchgerbung der Hautfaser. Aus der Tatsache, daß der größte Teil der Hautsubstanz im Chromleder ungegerbt ist, ergibt sich die technische Notwendigkeit, Chromleder zum Zwecke der Verwendung als Schuhoberleder heiß zu trocknen. Durch die scharfe Trocknung des Chromleders soll in erster Linie der ungegerbte Anteil der Hautfaser so verändert werden, daß er trotz fehlender Gerbung sich im wesentlichen lyophob verhält. Es ist bekannt, daß in dem Maße, wie eine Rohhaut durch Anwendung von scharfen Trocknungsbedingungen (weitgehende Steigerung der Trocknungstemperatur, trockne Luft usw.) entwässert wird, eine irreversible Verklebung der Faserelemente erfolgt, durch welche eine Rückführung in den ursprünglichen Zustand unmöglich gemacht wird. Während bei der Rohhaut dieser Effekt natürlich in hohem Grade unerwünscht ist und vermieden werden muß, dient er bei der chromgegerbten Faser dazu, dem Leder denjenigen Grad von Wasserbeständigkeit zu geben, der bei der Unvollständigkeit der Durchreaktion der Gerbung allein nicht erhalten werden kann.

Wenn man einmal erkannt hat, daß bei der Mineralgerbung mit aggregationsfreudigen und zugleich komplexbildungsfähigen Metallsalzen auch die Durchgerbung der Faser eine Rolle spielt (eine „Durchgerbung" oder besser gesagt eine Durchtränkung der Haut als solcher bereitet bei der Geflechtstruktur der Haut und bei Vermeidung einer Säurequellung keinerlei Schwierigkeiten), so hat man sofort den Schlüssel für diejenigen technischen Maßnahmen in der Hand, welche den Gerbeffekt verbessern können. Die Durchgerbung wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Gerbstoffe in die Faser und daneben durch die Geschwindigkeit der Komplexsalzbildungsreaktion bestimmt. Je mehr man letztere abbremst, um so tiefer können die Chromgerbstoffe in das Hautfasergitter eindringen, ohne auf dem Diffusionswege von komplexaffinen Gruppen abgefangen zu werden. Also wird man die Angerbung so zu leiten haben, daß das Chromsalz sich in einem für die Komplexbildung ungeeigneten Zustand befindet. Die Technik hat empirisch die hier in Betracht kommenden Möglichkeiten aufgefunden, nämlich 1. Angerben mit sechswertigem Chrom und Reduzieren innerhalb der Haut und 2. Angerben der Haut in sehr saurem Milieu.

Die erste Möglichkeit ist in der Gerbmethode der sogenannten Zweibadgerbung verwirklicht, die auch in bestimmten Fällen praktische Anwendung findet. Die zweite Möglichkeit der Angerbung der Haut in saurem Milieu findet ihre Grenze in der Empfindlichkeit des Kollagens gegen zu starke Säurewirkung. Im übrigen wird aber bei der hauptsächlich angewandten Einbadchromgerbung stets von einer sauren Angerbung Gebrauch gemacht. Diese wirkt sich nicht nur dadurch für die bessere Durchdringung der Faser mit Chromsalzen vorteilhaft aus, daß im sauren Milieu die Chromsalze weniger mit der Hautsubstanz unter Bildung von Komplexverbindungen reagieren, sondern auch dadurch, daß in sauren, d. h. wenig oder gar nicht basisch gemachten Chromlösungen überwiegend einkernige, unaggregierte Chromsalze vorliegen. Nur diese dürften für die eigentliche Durchgerbung verantwortlich sein, während die hochaggregierten Chromteilchen an der Faseroberfläche festgehal-

ten werden. Daß auch in hochbasischen Brühen ein bestimmter Durchgerbungsgrad erreicht wird, beruht darauf, daß auch bei hohen Basizitätsgraden immer noch einkernige Salze in den Chromsalzlösungen vorhanden sind. Der Beweis hierfür wurde dadurch erbracht, daß aus hochbasischen (z. B. 80 Proz. basischen) Chromchloridlösungen (bzw. 50 Proz. basischen Chromsulfatlösungen) nach Zugabe von Glykokoll im Überschuß rote Kristalle des Triglykokoll-Chromisalzes I erhalten werden konnten.

Die in der vorliegenden Arbeit gebrauchten Formelbilder für die Einlagerung von basischen Chromsalzen in das Molekülgitter der Hautfaser gelten natürlich nur für diejenigen Chromsalze, die in unaggregierter bzw. wenig aggregierter Form zu gittermäßiger Durchreaktion gelangt sind und sich nachträglich zu mehrkernigen Verbindungen aggregieren. Diese Aggregation erfolgt beim sogenannten Abstumpfen der Chrombrühe gegen Ende des Gerbprozesses bzw. beim Neutralisieren des Leders nach der Gerbung.

Man kann aber auch daran denken, die Chrombrühen sehr konzentriert zu wählen, um ein möglichst hohes Diffusionsgefälle zu schaffen. Hier aber stellt sich eine ganz und gar unerwartete Erscheinung ein, nämlich daß bei Gerbung von Hautsubstanz mit Chrombrühen wachsender Chromkonzentration die Chromaufnahme nur bis zu einem bestimmten Konzentrationspunkt zunimmt und bei weiterer Brühenkonzentrationserhöhung sehr stark wieder abnimmt (31). Während man von vornherein für die Aufnahme von Chrom aus Gerblösungen steigender Konzentration ein durch eine Adsorptionskurve gekennzeichnetes Versuchsergebnis erwarten sollte, entspricht der tatsächliche Verlauf der Aufnahmekurve Fig. 12. Eine genauere Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß diese Erscheinung nur bei Chromsulfatlösungen und da wieder nur bei solchen, welche Neutralsalze enthalten (z. B. basische Chromsulfatlösungen, hergestellt aus Chromalaun) auffällig in Erscheinung tritt; derartige Chromlösungen sind allerdings die in der Technik am meisten gebrauchten. Chromchloridlösungen zeigen diese Erscheinung längst nicht in dem Maße wie Chromalaunlösungen. Wie lautet nun die Erklärung für diese Befunde? Der absonderliche Kurvenverlauf der Fig. 12 hängt mit starker Pickelwirkung der neutralsalzreichen und dabei auch noch genügend sauren Chromlösungen zusammen: in dem Maße, wie die Konzentration der Gerblösung erhöht wird, wächst auch die Säure- und Salzkonzentration und damit die entladende, entquellende Wirkung dieser Lösung

Fig. 12. Aufnahmekurve von Chrom durch Hautpulver aus neutralsalzreichen Chromsulfatlösungen, abhängig von der Chromkonzentration.

auf die Hautfaser. Es bedarf nach den Ausführungen des Teils I nicht weiterer Erörterungen, daß die Verdichtung des Fasersystems in stark pickelnden Lösungen auch eine Verlangsamung bzw. Unterbindung der Diffusion zur Folge haben wird. Dort wurde auch der Nachweis geführt, daß die Pickelwirkung eines Sulfatsystems ungleich stärker ist als diejenige eines Chloridsystems (Tab. I). Daß diese Erklärung richtig ist, geht ferner aus dem Versuch der Fig. 13 hervor, bei dem der Einfluß eines wachsenden Neutralsalzgehaltes in chromreichen Lösungen von unverändertem Chromgehalt auf die Gerbstoffaufnahme untersucht wurde. Aus der Beschriftung der Kurvenfigur sind die Einzelheiten des Versuches zu entnehmen. Die neutralsalzfreie Ausgangschromlösung von 40 Proz. Basizität wurde aus einem Gemisch von Chromsäure-Schwefelsäure durch Reduktion mit H_2O_2 erhalten.

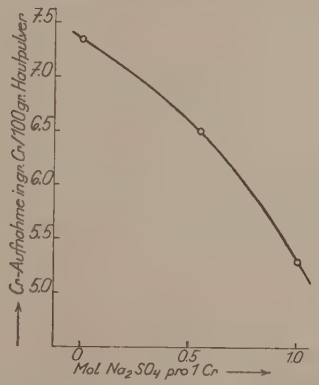
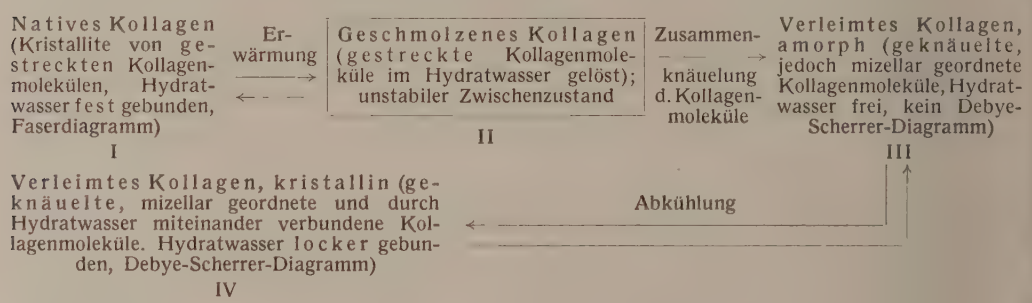


Fig. 13. Einfluß von Na_2SO_4 auf die Chromaufnahme von Hautpulver aus einer 7,5 Proz. Cr enthaltenden, 40proz. basischen Chromsulfatlösung. 1 g Hautpulver in 54 ccm Gerbflotte. Gerbdauer 48 Stunden.

ε) Die Erhöhung der Verleimungstemperatur der Kollagenfaser durch die Chromgerbung. Im folgenden wird eine auch

für die Technik äußerst wichtige Veränderung des physikylisch-chemischen Verhaltens der Hautfaser behandelt, die der Chromgerbung zu verdanken ist. Es handelt sich darum, daß das chromgegerbte und noch wasserdurchtränkte Kollagen so verändert ist, daß es nicht nur beim Kochen nicht mehr allmählich unter Bildung von Gelatine bzw. Leim in Lösung geht (was auch durch andere Gerbstoffe verhindert werden kann), sondern daß es beim Kochen völlig unverändert bleibt, während anders gegerbtes Leder bereits bei Temperaturen unter 100° C eine charakteristische Umwandlung erleidet, die man Verleimung nennt. Das Chromleder — allerdings nur bei richtiger Gerbung — ist im Gegensatz zu anderen Ledern „kochfest". Die Verleimung des Kollagens ist ein Vorgang, der an eine genügende Hydratisierung dieser Eiweißstruktur geknüpft ist. Er besteht aus einem Schmelzvorgang des Hydratgitters, welcher mit einer Deformierung der durch die Schmelze freigelegten Fasermoleküle verkoppelt ist (20). Diese Deformierung ist nichts anderes als ein Übergang aus der gestreckten Fadenform, in welcher das Molekül durch Gitterkräfte festgehalten wurde, in die vielfach diskutierte Knäuelform, in welche alle gelösten Kettenmoleküle mit frei drehbaren Valenzen aus Gründen der statistisch gleichmäßigen Valenzwinkelanordnungen überzugehen bestrebt sind.

Der Gesamtvorgang der Verleimung ist folgendermaßen zu formulieren (20):


Natives Kollagen (Kristallite von gestreckten Kollagenmolekülen, Hydratwasser fest gebunden, Faserdiagramm)
I
Erwärmung
Geschmolzenes Kollagen (gestreckte Kollagenmoleküle im Hydratwasser gelöst); unstabiler Zwischenzustand
II
Zusammenknäuelung d. Kollagenmoleküle
Verleimtes Kollagen, amorph (geknäuelte, jedoch mizellar geordnete Kollagenmoleküle, Hydratwasser frei, kein Debye-Scherrer-Diagramm)
III
Abkühlung
Verleimtes Kollagen, kristallin (geknäuelte, mizellar geordnete und durch Hydratwasser miteinander verbundene Kollagenmoleküle. Hydratwasser locker gebunden, Debye-Scherrer-Diagramm)
IV

Die Schritte I—II und III—IV sind temperaturreversibel. Hierbei treten entsprechende Umwandlungswärmetönungen auf. Schritt II—III ist irreversibel und nicht durch Temperatur bedingt. Als ganzes ist der Prozeß infolge des Zwischenschrittes II—III ebenfalls irreversibel. Das Verhältnis zwischen den Formen III und IV entspricht dem von Gelatinegel und Gelatinesol, die sich ebenfalls reversibel ineinander überführen lassen. Die Verleimung des Kollagens ist in allen wesentlichen Punkten das Gegenstück zur Verkleisterung der Stärke (32).

Die Temperatur, bei welcher die Verleimung oder genauer gesagt der Primärvorgang der Verleimung, das Schmelzen des Kollagenkristalliten auftritt, hängt erstens von dem Wassergehalt der Faser ab und zweitens von dem Fehlen bzw. Vorhandensein von mechanischen Hinderungen. Bei Einzelfasern findet man einen Schmelzpunkt von etwa 60° C, während man bei Hautstücken, in denen die Fasern verflochten und dadurch mehr oder weniger gespannt sind, den Verleimungspunkt etwa bei 70° C findet. Bei Hautstücken mit dichter Faserstruktur (Kern) liegt die Verleimungstemperatur höher als bei Stücken mit lockerer Faserverflechtung (Flämen). Durch mechanische Auflockerung, Quellung und durch hydrotrope Stoffe wird der Schmelzpunkt mehr oder weniger weitgehend herabgesetzt, durch die entgegengesetzten Einflüsse, also durch mechanische Zugspannung, ferner durch Pickel- oder Alkoholentwässerung und am meisten durch die mit der Gerbung verbundene Molekülvernetzung wird er heraufgesetzt, im Falle der Chromgerbung in einen Temperaturbereich weit über 100° C.

Die folgende Tab. VI zeigt die Möglichkeiten, den Verleimungspunkt nach oben oder unten zu verschieben (20).

Die Chromgerbung ist eine von den Möglichkeiten, den Verleimungspunkt des Kollagens erheblich heraufzusetzen, und zwar ist sie die wirksamste Möglichkeit, die wir überhaupt kennen. Der Verleimungspunkt wird in günstigen Fällen durch die Chromgerbung auf Temperaturen über 100° heraufgesetzt; aufgehoben wird die Verleimbarkeit jedoch niemals. Irgendwelche Schwierigkeiten, die Erscheinung der Kochfestigkeit des Chromleders zu verstehen und sie auf bekannte physikochemische Gesetze zurückzuführen, bestehen also nicht. Die Verleimungstemperatur des chromgegerbten Kollagens ist

Tabelle VI.

Art des Einflusses	Verschiebungs-richtung	Bemerkung
Strukturauflockerung durch Ladungsquellung (Salzbildung mit Säure oder Alkali in Abwesenheit größerer Mengen von Neutralsalzen).	Erniedrigung	Nur bei sehr verdünnten Elektrolytlösungen möglich.
Schmelzpunktserniedrigung durch Bildung von Anlagerungsverbindungen mit hydrotropen Elektrolyten oder Nichtelektrolyten.	Erniedrigung	Der Einfluß wächst mit steigender Konzentration.
Strukturverdichtung durch Entwässerung (wasserentziehende Lösungsmittel, Pickelgemische).	Erhöhung	Durch Verdünnen des Systems rückgängig zu machen.
Strukturverfestigung durch Gerbung.	Erhöhung	Durch Verdünnen des Systems nicht rückgängig zu machen.

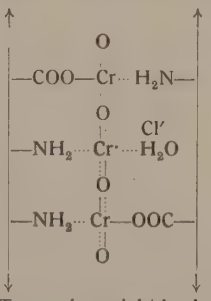
ein ausgezeichneter Maßstab für die Intensität der Gerbung. Meistens begnügt man sich mit der Feststellung, ob Kochfestigkeit erreicht ist oder nicht (Kochprobe) und verzichtet auf die Bestimmung des Verleimungstemperaturpunktes. Hier haben nun die Erfahrungen folgendes gezeigt:

Die Schrumpfungstemperatur des Chromleders hängt nicht so sehr von der Menge des gebundenen Chroms ab, als vielmehr von der Basizität des Chromsalzes, das sich im Leder befindet und von der Art des Anions. Das mit Chromsulfat gegerbte Chromleder wird bereits bei einer Abstumpfung der Chromlösung kochfest, bei der die an die Hautfaser gebundenen Chromsalze eine Basizität von ca. 50 Proz. erreichen (33). Hierbei ist das Chromleder noch sauer. Chromchlorid- oder Chromnitratleder hingegen wird erst dann kochfest, wenn man es im Anschluß an die Gerbung durch vorsichtige Ammoniakbehandlung vollkommen neutralisiert (34). Bei der Herstellung von Chromleder mit Chlorid- oder Nitratlösungen wird während der Gerbung selbst Kochfestigkeit nicht erzielt. Es kann aber nicht nur durch Neutralisierung, sondern auch durch Nachbehandeln des sauren Chromchlorid- oder Chromnitratleders mit einer ca. n/1 Glaubersalzlösung die Kochfestigkeit des Leders herbeigeführt werden, wobei Sulfate nicht die einzigen Salze sind, welche diesen Effekt ausüben. Wirksam sind solche Salze, die besonders komplexaktive Anionen besitzen; diese bilden zusammen mit Hexaquochromsalzen gern sogenannte Azidokomplexe von negativer Ladung, als deren Prototyp das Anion der beim Erhitzen von Chromsulfatlösungen entstehenden Sulfatochromisäure bezeichnet werden kann:

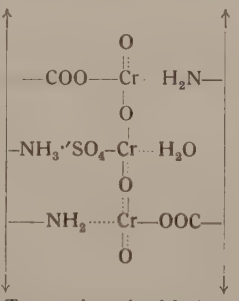
$$[Cr(SO_4)_2(OH_2)_2]^-.$$

Wegen der vielfach bemerkbaren Neigung des Sulfations, in die koordinative Sphäre des Chromatoms einzutreten, ist es das naheliegendste, den Einfluß der Sulfationen auf die Intensivierung der Chromgerbung, gemessen an der Heißwasserresistenz des Leders, mit ihrer Komplexaktivität in Zusammenhang zu bringen. Demnach ist die geschilderte Erscheinung so zu erklären, daß bei Anwesenheit von genügend Sulfat die basischen Chromaggregate auch anionische Chromkomplexe bilden, die bereits in verhältnismäßig saurem Gebiete eine zusätzliche Verankerung des Gerbstoffteilchens durch Salzbildung mit einer freien basischen Gruppe der Hautsubstanz bewirken (33). Dieser Annahme erwächst in dem Hinweis auf die bekannten, in der präparativen organischen Chemie vielfach angewandten Salze der Reinecke-Chromisäure eine wertvolle Stütze. Das Reinecke'sche Salz, das Ammoniumsalz der Tetrarhodanatodiaminchromisäure, bildet mit vielen organischen Basen schwerlösliche Salze. Auch von anders zusammengesetzten komplexen Chromsalzen mit anionischen Chromkomplexen sind wohldefinierte Salze mit organischen Basen bekannt.

Die folgenden Formelbilder zeigen in der schon oben angewandten schematischen Schreibweise die Formulierung einer Chrom-Hautsub-



Typus eines nicht kochfesten Leders (Chromchloridleder)



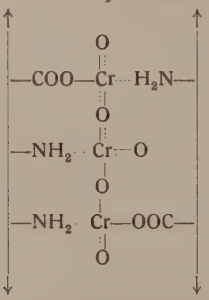
Typus eines kochfesten Leders (Chromsulfatleder)

stanzverbindung in einem sulfatfreien und infolgedessen nicht kochfesten Chromchloridleder und daneben in einem durch geringe Zusätze von komplexbildenden Sulfatresten kochfest gemachten Leder.

Während das Gerbstoffteilchen in Chromchloridbrühen als Isopolybase bezeichnet werden kann, so ist das Gerbstoffteilchen in Chromsulfatbrühen als Typ eines amphoteren oder zwitterionischen Gerbstoffs anzusprechen, da es außer seinen basischen, säurebindenden Eigenschaften auch noch infolge von anionischen geladenen Chromkomplexen saure Eigenschaften besitzt. Ein zwitterionisch-amphoteres Gerbstoffteilchen hat man sich folgendermaßen vorzustellen:

$^{+}$ [Cr(OH)—O—CrOH—O—Cr(OH)(SO_4)]$^{-}$.

Im Falle des kochfesten Chromchlorid- bzw. Chromnitratleders besitzt das Chromteilchen an Liganden außer den aktiven Gruppen der Hautsubstanz nur noch basische Gruppen bzw. Sauerstoffbrücken. In dem Zustand der Bindung an die Hautsubstanz ist es ebenfalls als amphoter zu bezeichnen (denn es hält ja sowohl saure wie basische Gruppen der Haut gebunden), wenngleich es vor der Neutralisierung des Leders den Charakter einer einsinnig geladenen Polybase besaß. Es kann in seiner Bindung an die Haut durch folgende Formel symbolisiert werden.



Dieses Gerbstoffteilchen ist nicht nur wegen der weitergehenden Aggregierung fester an die Haut gebunden als ein noch kationisch geladenes Gerbstoffteilchen (Formel S. 171 unten links), sondern hauptsächlich deswegen, weil letzteres infolge der Möglichkeit der hydrolytischen Abspaltung von Säure eine im feuchten Leder weniger stabile Cr···NH_2-Bindung besitzt, was in dem Formelbild allerdings nicht zum Ausdruck kommt. Diese Angabe bezieht sich allerdings nur auf nasses Chromleder, da in trockenem Leder eine hydrolytische Abspaltung von Säure nicht erfolgt.

Da die Hautsubstanz ebenfalls zwitterionisch-amphoter ist, leuchtet es ein, daß ein Gerbstoffteilchen in Form eines zwitterionischen Chromaggregats für die unauswaschbare Verbindung mit der Hautsubstanz besonders geeignet ist.

Die richtige Beschaffenheit des Chromgerbstoffteilchens hinsichtlich Größe und Ladung vorausgesetzt, läßt sich mit erstaunlich geringen Gerbstoffmengen ein kochfestes Leder erreichen; das Minimum, das hierfür erforderlich ist, liegt bei ca. 3—4 Proz. Cr, bezogen auf wasserfreies Leder (Gelatine kann sogar schon mit 0,25 Proz. Cr auf Trockengewicht bezogen, unschmelzbar gemacht werden). Diese Gerbstoffmenge erscheint überraschend gering, wenn man bedenkt, daß pflanzlich gegerbtes Leder vom Typus des Sohlleders etwa 50 Proz. Gerbstoff besitzt und trotzdem alles andere als kochfest ist. Es kommt jedoch nicht auf die Menge, sondern auf die Bindungsfestigkeit des Gerbstoffes in der Haut an, welche bei dem amphoteren Charakter beider Reaktionsteilnehmer und bei der Stabilisierung der glykokollsalzähnlichen Chromkomplexverbindung durch Erhitzung die günstigsten Bedingungen vorfindet, die man sich überhaupt denken kann. Die salzartige Bindung der polysauren Pflanzengerbstoffe mit den basischen Gruppen der Haut wird dem gegenüber beim Erhitzen in Gegenwart von Wasser leicht hydrolysiert.

ζ) Versteifung der Hautfaser und Veränderung der Hydrophilie infolge der Chromgerbung. Die Annahme liegt nahe, daß die Hautsubstanz durch die Chromgerbung ihren hydrophilen Charakter verloren und gegen eine genügende Hydrophobie eingetauscht habe, wodurch die lederartige Auftrocknung der gegerbten Hautfaser zu erklären sei. Es ist kein Zweifel, daß die polaren Gruppen der Haut durch die komplexe Bindung an Chrom ihre Affinität zu Wasser verloren haben: das Triglykokollsalz ist wasserunlöslich. Infolge der ungenügenden Durchreaktion der Lederfaser mit dem Chromgerbstoff ist aber diese Erklärung nicht befriedigend, zumal röntgenographisch ein fast unverändertes Quellungsvermögen nachgewiesen werden konnte. Wenn die lederartige Auftrocknung lediglich auf einer Änderung der Hydrophilie der Faseroberfläche beruhen würde, so müßte beim Trocknen zunächst ein Zusammenschluß der Fasern erfolgen, der erst nach der Trocknung durch mechanische Nachbehandlung wieder rückgängig gemacht werden könnte, so wie auch die Haare eines weichen Pinsels beim Trocknen verkleben und nach dem Trocknen leicht wieder mechanisch getrennt werden können. Die lederartige Auftrocknung erfolgt vielmehr durch eine

Versteifung der Faser. Dieser physikalische Effekt der Gerbung läßt sich auch wieder am leichtesten an Einzelfasern nachweisen (29). Während die ungegerbten Fasern in Wasser äußerst nachgiebige und weiche Fäden sind, sind sie durch die Gerbung so verändert, daß sie sich wie dünne starre Drähte verhalten (diese Angabe bezieht sich natürlich auf den nassen Zustand, da für die trockne Faser die Starrheit selbstverständlich ist). Bringt man die Faser vor der Gerbung in eine bestimmte Lage (z. B. in die einer Spirale) und gerbt sie so, dann wird die Faser durch die Gerbung in dieser Lage fixiert. Zieht man nun die nasse gegerbte Faser an beiden Enden auseinander, so nimmt sie, sich selbst überlassen, wieder die spiralige Form an. Daß eine deformierte, z. B. in Falten gelegte Haut durch die Gerbung in dieser Lage fixiert wird, ist auch dem praktischen Gerber von den „Quetschfalten" her bekannt, die sich aus dem Leder nicht mehr restlos entfernen lassen.

Die mit der Gerbung verbundene Aufhebung der Säurequellung der Hautfaser ist ebenfalls eine Folge der Gittervernetzung und nicht mit der Aufhebung der Hydratation gleichzusetzen (35). Eine Quervernähung der Eiweißmoleküle braucht nämlich die Hydratation nicht zu beeinträchtigen, wie am Beispiel der sehr hygroskopischen Haarfaser (Haarhygrometer) erkannt werden kann. Auch hier ist wieder auf die Röntgenuntersuchung von gequollenen und trocknen Chromlederfasern hinzuweisen.

Die vorstehenden Angaben über die Hydratation des Chromleders beziehen sich lediglich auf gegerbtes und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Kollagenfasermaterial. Bei dem Chromleder, wie es die modernen Fabriken verläßt, liegen die Verhältnisse ganz anders, weil hier das Verhalten der Ledersubstanz zu Wasser durch das Fetten, Appretieren und — bei Chromoberleder — durch die besondere Art des Trocknens mindestens in gleichem Maße bestimmt wird, wie durch die Gerbung.

d) Der Gesamtvorgang der Chromgerbung.

Der letzte Satz des vorhergehenden Abschnittes enthielt bereits einen Hinweis auf die Tatsache, daß der Gerbprozeß nur einen Teilvorgang der Lederbereitung darstellt. Aber auch die Gerbung selbst ist ein vielfältiger Gesamtprozeß, der meistens mit einer Pickelvorbehandlung beginnt und mit der Neutralisierung des Chromleders endet; ja, sogar scheinbar so fern liegende Vorgänge wie Färbung und Fettung können noch die Beschaffenheit des Chromsalzes im Leder beeinflussen, ohne allerdings die eigentliche Bindung an die Hautsubstanz zu ändern. Unter diesen Verhältnissen scheint ein Zweifel am Platze, ob der wirkliche Gerbprozeß zeitlich und örtlich genau zu definieren ist, oder ob man nur den Gesamtvorgang der Gerbung als Gerbprozeß bezeichnen darf. E. Elöd und T. Cantor gaben diesem naheliegenden Zweifel dadurch Ausdruck, daß sie die Existenz von „Gerbstoffen" in Chromsalzlösungen überhaupt in Abrede stellten und für die basischen Chromsalze nur die Bezeichnung „Gerbstoffbildner" als zulässig erklärten (36). Diese werden durch „primäre Faktoren" (Säurebindung und Membranwirkung) und durch „sekundäre Faktoren" (Waschen, Neutralisieren, Altern, Fetten des Leders) usw. erst zu den eigentlichen Gerbstoffen, welche Faktoren während des gesamten technischen Verarbeitens der Haut in Leder ihren Einfluß ausüben sollen. Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Haut, die sich in der ausgezehrten Chromsalzlösung befindet, bereits als Leder zu bezeichnen ist und nicht erst ist sie das nach dem Waschen, Neutralisieren usw. Wäre die Haut (und zwar auch eine Haut, die dem p_H-Wert der Gerbbrühe entsprechend gepickelt ist) nach der Behandlung mit der Chrombrühe noch nicht Leder, sondern nur eine mit Chromsalzlösung durchtränkte Haut, so müßte sie sich durch bloßes Auswaschen, z. B. mit einem p_H-gleichen Pickel, in den ursprünglichen Blößenzustand völlig wieder zurückführen lassen, was aber nicht gelingt (37). Die Aufnahme (und nicht die nachträgliche Veränderung) der Gerbstoffe durch die Hautsubstanz stellt den eigentlichen Akt der Umwandlung der Haut in Leder dar. Daß die Aufnahme mit einer Veränderung der Komplexzusammensetzung des Chroms verbunden ist, die sich in einer Farbänderung äußert, berechtigt nicht, den ungebundenen Chromgerbstoff „Gerbstoffbildner" zu nennen. Man müßte sonst das gleiche bei pflanzlichen Gerbstoffen auch tun, bei denen ebenfalls mit dem Akt der Gerbung, d. h. mit der Bindung an die Hautsubstanz, eine Veränderung des Gerbstoffmoleküls bzw. einiger Gruppen desselben vor sich gehen dürfte (38).

2. Gerbung mit anderen Mineralgerbstoffen polybasischer Natur.

Wenn man die Zusammenhänge erkannt hat, welche zwischen der Reaktionsweise der Salze des dreiwertigen Chroms und den mehr physikalischen Veränderungen der Haut bestehen, in welchen die Gerbwirkung zum Ausdruck kommt, so wird man von vornherein nur bei den Salzen

derjenigen Elemente eine analoge Gerbwirkung erwarten, die außer der Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen und zur Bildung von basischen Aggregaten noch die Bedingung erfüllen, mindestens dreiwertig zu sein. Diese Forderung ist aus den Formelbildern, in denen der Einbau der basischen Chromaggregate in die Hautsubstanz symbolisiert ist, abzuleiten: 2 Valenzen werden für die basische Vernetzung zu mehrkernigen Polybasen gebraucht, die dritte Valenz für die Salzbildung mit der Karboxylgruppe des Kollagens. In der Tat ist ein zweiwertiges Element — in Betracht käme z. B. das dem Aluminium nahestehende Beryllium — nicht bekannt, das für eine echte Gerbung geeignet wäre; Gerbwirkung wurde nur bei drei- und höherwertigen Elementen gefunden. Aber auch bei den Elementen, welche die geforderte Wertigkeit aufweisen, sind noch weitere Einschränkungen zu treffen. So sind z. B. dreiwertige Kobaltsalze ungeeignet, weil sie diese Wertigkeitsstufe nur in Form von stabilen Komplexverbindungen mit haftfesten Liganden besitzen. Für die Gerbwirkung wird aber eine Umwandlungsbereitschaft der ursprünglichen Verbindung gefordert, also eine gewisse Unstabilität, welche jedoch nicht, wie das bei dem Kobalt der Fall ist, eine Unstabilität der Wertigkeitsstufe in sich einschließen darf. Bei der Suche nach weiteren für die Zwecke der Mineralgerbung geeigneten Elementen kann man also von vornherein die Kobaltverbindungen außer Betracht lassen.

Infolge dieser beträchtlichen Einschränkung der Bedingungen für die Entfaltung einer dem Chrom analogen Gerbwirkung ist es nicht besonders überraschend, daß von den „mehr basischen Hydroxyden" nur ganz wenige übrig bleiben, deren Salze eine Gerbwirkung besitzen. Eine technische Bedeutung besitzen davon die Salze des Aluminiums, Eisens und Zirkons. An diesen Salzen läßt sich sehr gut erkennen, worauf die Ausnahmestellung der Chromsalze beruht. Zunächst sind die Salze der genannten Elemente so stark hydrolysiert, daß ihre Lösungen sofort eine heftige Säurequellung der Haut hervorrufen würden, wenn man sie unter den Bedingungen der Chromgerbung, also in Abwesenheit von pickelnd wirkendem Salz oder bei nur geringem Salzzusatz, anwenden würde. Die Gerbrezepturen dieser Salze enthalten daher immer reichlich Kochsalz, stellen also praktisch Pickelsysteme dar.

Ein weiteres Kennzeichen der genannten Salze ist ihre schnelle Reaktionsweise mit der Hautsubstanz, welche zur Folge hat, daß die Durchgerbung der Faser eine äußerst mangelhafte ist. Man erkennt das sehr leicht an dem Verhalten der Lösungen dieser Salze gegenüber hochkonzentrierten, z. B. 10—20proz. Gelatinelösungen; während es keinerlei Schwierigkeit macht, Chromsalzlösungen und derartige Gelatinelösungen miteinander homogen zu vermischen, so reagieren diese Salzlösungen sofort beim Zusammengeben unter Zusammenklumpen der Gelatine (ohne daß opake Flockungen entstehen; die Gelatineklumpen sind vielmehr weiterhin gelatinös-durchsichtig). In entsprechender Weise findet auch eine Reaktion dieser Salze nur mit den Oberflächenschichten der Hautfasern statt. Die Durchgerbung ist also noch unvollkommener als bei der Chromgerbung; sie reicht daher nicht aus, um für sich allein den Gerbeffekt zu gewährleisten. Man benötigt hierzu vielmehr noch den Pickeleffekt, der ja durch die Art der Zusammensetzung der Gerblösung (verhältnismäßig viel hydrolytisch gebildete Säure und Kochsalzzusatz) automatisch zustande kommt. Doch sind auch noch feinere Unterschiede zwischen den drei Salzen zu bemerken, welche zu einer Anordnung in der Reihenfolge Zirkon—Eisen—Aluminium berechtigt; diese Reihe ist nach abnehmendem Gerbvermögen geordnet.

a) Zirkongerbung.

Dasjenige Element, welches dem Chrom in gerberischer Hinsicht am nächsten kommt, ist das 4-wertige Zirkonium. Zur Verfügung stehen die Zirkonylsalze, z. B. $ZrOCl_2$, welche in der Sprache des Chromgerbers 50 proz. basische Salze sind. Trotz dieser hohen Basizität sind auch diese Salze in wässeriger Lösung (bei Abwesenheit zusätzlicher Säuremengen) noch so stark hydrolytisch in freie Säure und noch höher basische Zirkonsalze zerfallen, daß die Vorsichtsmaßnahme der Zugabe von quellungsregulierendem Salz unerläßlich ist, wenn man mit ihnen gerben will.

Zirkonsulfate sind überhaupt nicht verwendbar, weil sie nur in Gegenwart von viel Schwefelsäure oder bei hoher Absolutkonzentration stabile Lösungen bilden; bei stärkerer Verdünnung bilden sich sofort Trübungen und Abscheidungen unlöslicher basischer Zirkoniumsulfate.

Mit Zirkonchlorid, desgleichen mit Zirkonnitrat und auch mit Zirkonperchlorat [andere Zirkonsalze, abgesehen von komplexen Zirkonoxalaten und Zirkontartraten wurden nicht untersucht (39)] erhält man bemerkenswerterweise unschmelzbare Gelatine-Zirkonsalzfällungen. Hierin unterscheiden sich die Zirkonsalze von den Aluminium- und Eisensalzen. Wenn man die

erwähnten gelatinösen Zusammenklumpungen, die beim Zusammengeben von Zr, Fe und Al-Salzen mit Gelatine entstehen, in Wasser bringt und sie darin erhitzt, so bleibt die Zirkon-Gelatinefällung bestehen. Die Gelatinefällungen mit den anderen Salzen dagegen lösen sich auf. Man kann auch kochfeste kompakte Gelatinegele mit Zirkonsalz herstellen, wenn auch infolge der irreversiblen Zusammenklumpung eine homogene Vermischung der Gelatine mit der Zirkonsalzlösung nicht gelingt. Die Konzentrations- und Basizitätsbeziehungen der Zirkonsalze zu den Schmelzpunkten der Gele bzw. zur Kochfestigkeit sind infolgedessen anders, als sie bei den Chromsalzen gefunden wurden (vgl. Tab. IV). Anderseits erhält man bei der technischen Zirkongerbung zwar Erhöhungen der Schrumpfungstemperatur bis ca. 90°, jedoch keine absolut kochfesten Leder; das Zirkonleder kann aber als wasserfest bezeichnet werden. Das Fehlen der Kochfestigkeit von Zirkonleder hängt zweifellos mit einer ungenügenden Durchgerbung der Faser durch die Zirkoniumsalze zusammen und diese wiederum mit der großen Geschwindigkeit der Komplexbildungsreaktion des Zirkoniumatoms mit der Hautsubstanz. Aber nicht nur die Durchgerbung der Einzelfaser ist bei der Zirkongerbung ungenügend, sondern auch diejenige der ganzen Haut: man erhält leicht eine Anreicherung der Zirkonsalze an den Außenschichten der Haut, derart, daß die Leder einen Aspekt aufweisen, als seien sie äußerlich mit Weißpigmenten behandelt worden. Es würde an dieser Stelle zu weit führen, auf die hiermit zusammenhängenden Weiterungen für die — übrigens noch sehr junge und wenig eingeführte — Technik der Zirkongerbung einzugehen.

Dagegen ist darauf hinzuweisen, daß genau so wie bei Chromchloridleder eine Nachbehandlung mit Sulfat die Verleimungstemperatur des Zirkonleders heraufsetzt.

Auch hier hat man sich vorzustellen, daß der kationisch-polybasische Charakter der basischen Zirkonchloridaggregate in der stark sauren Gerbstofflösung durch die nachträgliche Einwirkung von Sulfat in Richtung auf ein zwitterionisches Gerbstoffteilchen umgewandelt wird. War bei der Chromgerbung die nachträgliche Umwandlung eines kationischen Gerbstoffteilchens in den fester gebundenen zwitterionischen Gerbstoff nur ein theoretisch interessantes Experiment, so gewinnt bei der Zirkongerbung dieser Weg technische Bedeutung, da ja Zirkonsulfatlösungen, wie schon erwähnt, nicht verwendet werden können. Die Erklärung für den Sulfateinfluß auf Chrom und Zirkonchloridleder gewinnt durch die Erfahrungen mit Zirkonsulfat eine erhebliche Kräftigung. Das Zirkoniumsulfat, hergestellt durch Abrauchen von ZrO_2 mit Schwefelsäure, reagiert in wässeriger Lösung als Zirkonylschwefelsäure (40).

$$Zr(SO_4)_2 + H_2O \rightarrow O{=}Zr\begin{matrix}SO_4H\\SO_4H\end{matrix}$$

Die Zirkonylschwefelsäure neigt sehr stark zur Aggregation, was man gut versteht, wenn man bedenkt, daß sie weiter hydratisiert zu

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Zr\begin{matrix}SO_4H\\SO_4H\end{matrix}'$$

bzw. hydrolytisch zerfällt:

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Zr\begin{matrix}OH\\SO_4H\end{matrix} + H_2SO_4,$$

wodurch der Zirkoniumkern genügend OH-Gruppen erhält, welche die Aggregation ermöglichen. Hierbei entstehen Polysäuren von folgendem Typus:

$$\begin{matrix}O & O & O\\ \| & | & \|\\ Zr{-}O{-}Zr{-}O{-}Zr\\ | & | & |\\ SO_4H & SO_4H & SO_4H\end{matrix}$$

In der Tat verhält sich eine frisch hergestellte, genügend konzentrierte Zirkonsulfatlösung (beim Altern scheidet sich sehr rasch basisches Zirkoniumsulfat ab) wie die Lösung einer Polysäure, sowohl bei der elektrophoretischen Untersuchung (40), wie bei der Reaktion mit Gelatine. Eine Zirkoniumsulfatlösung ruft sofort eine voluminöse weiß-opake Flockung der Gelatine hervor, genau so wie das bekannte Eiweißreagens Monophosphor-Hexawolframsäure, welche Säure der Prototypus eines mineralischen polysauren Gerbstoffes ist. Die Gelatinefällung mit Poly-Zirkonyl-Sulfatosäure ist jedoch „kochfest", d. h. löst sich nicht in kochendem Wasser. Das Zirkoniumsulfatteilchen scheint also auch teilweise als Base zu reagieren.

Die Zirkonsalze bilden also noch mehr als die zwitterionisch geladenen basischen Chromisulfatokomplexaggregate den Übergang von polybasischen zu den polysauren Gerbstoffen. Hierdurch ist ihre große theoretische Bedeutung bedingt. Daneben aber haben sie eine — wenn auch noch unerschlossene — praktische Bedeutung.

α) Aluminium- und Eisengerbung. Von den Mineralgerbungsarten außer Chrom ist die mit Aluminiumsalzen die am besten untersuchte (41). Daß eine reine Aluminiumsalzlösung auch höherer Basizität für die Gerbung zu sauer ist, erkennt man aus Fig. 3. Um eine Säurequellung zu verhindern, muß die Aluminiumsalzlösung

noch genügende Kochsalzmengen enthalten. Die Lederbildung beruht also auf Pickelwirkung; die daneben in den Hintergrund tretende Gerbung ist eine rein polybasische; sie ist durch eine sehr geringe Stabilität gegen Erwärmung und gegen Alkali gekennzeichnet. Das Gelatine-Aluminiumsalzgemisch zeigt zwar in Form der schon beschriebenen Zusammenklumpung der Gelatine eine momentane Gerbwirkung, doch läßt sich bei einigem Erwärmen dieser Klumpen wieder in Lösung bringen. Die Gelatine behält allerdings eine etwas höhere Viskosität, bildet aber keine kochfesten Gele. Wenn man die Schmelzpunkte der Aluminium-Gelatine-Gele bestimmt, so bemerkt man nur eine schwache, wenn auch deutliche Schmelzpunktserhöhung, und zwar liegt merkwürdigerweise das Optimum der Schmelzpunktserhöhung gerade bei derjenigen Aluminiumkonzentration, bei welcher die entsprechende Chromlösung den besten Gerbeffekt herbeiführt, d. h. mit geringster Chrommenge gerade eine Kochfestigkeit des Gels bewirkt (25).

Tabelle VI. Schmelzpunkte von Chrom- und Aluminium-Gelatinegelen (10 Proz. Gelatine).

Proz. Cr bzw. Al im Gel	0 Proz. basisch Al	33 Proz. basisch Al	50 Proz. basisch Al
0,5	31°	31°	34°
0,25	31°	33°	35°
0,125	32°	34°	36°
0,0625	34°	35°	38°
0,0312	38°	36°	37°
0,0156	36°	35°	36°
0,0078	35°	34°	35°
0,0039	34°	33°	34°

Die Messung der Mutarotation der Aluminium-Gelatinegemische ergibt, daß eine Hemmung der Mutarotation nicht erfolgt ist (22).

Tabelle VII. 5proz. Gelatine, mit Proz. bas. Aluminiumalaunlösung versetzt.

Al-Konzentration Proz. Al bezogen auf Gelvolumen	$[\alpha]\ D^{15}$	$[\alpha]\ D^{38}$	Mutarotation $\left(\frac{[\alpha]\ D^{15}}{[\alpha]\ D^{38}}\right)$
0,01	216,4	109	1,98
0,025	233,5	118,5	1,97
0,1	221,8	112,6	1,97
0,25	215,6	112,4	1,92
0,5	203,2	111,2	1,83

Endlich steht mit diesen Ergebnissen in Einklang, daß die Verleimungstemperatur durch die Alaungerbung nur sehr wenig heraufgesetzt wird.

Außer der geringen Stabilität der Aluminium-Kollagen-Komplexverbindung gegenüber Erwärmung ist die Empfindlichkeit dieser Verbindung gegenüber Alkali hervorzuheben. Das läßt sich leicht an Modellversuchen mit Glykokollkomplexverbindungen feststellen: während Zirkonsalze (und natürlich erst recht Chromsalze) durch Glykokoll „maskiert", d. h. gegen die ausfüllende Wirkung von Alkali unempfindlich gemacht werden können, unterbleibt die Maskierung der Aluminiumsalze durch Glykokoll. Die Folge davon ist, daß man bei der Neutralisierung von Aluminiumleder erheblich vorsichtiger vorgehen muß als bei Chromleder.

Wenn nun auch zweifellos die Lederbildung in Aluminiumgerblösungen einem echten Pickelprozeß zu verdanken ist, so kommt doch das Aluminiumleder in seinen Eigenschaften dem Ideal eines mineralgegerbten Leders erheblich näher, als eine durch einen einfachen Säure-Salz-Pickel zugerichtete Haut. Letztere ist gegen Wasser außerordentlich quellungsempfindlich, während das Aluminiumleder, wenn auch nicht unempfindlich, so doch viel weniger quellungsempfindlich ist, besonders dann, wenn es einer längeren intensiven Trockenbehandlung bei erhöhter Temperatur zugeführt worden ist. Trotzdem läßt sich mit Aluminium ein waschbares Leder (z. B. ein weißes Glacéhandschuhleder, d. h. ein Leder, das außer mit Aluminium noch mit Fett, und zwar mit Eigelb behandelt worden ist) nicht erzielen: es würde beim Waschen mit heißem Wasser verleimen und beim Waschen mit kaltem bzw. 30—40° C warmem Wasser hart und unschön auftrocknen. Hingegen hat eine kurze Berührung eines derartigen Leders mit Wasser (z. B. Regentropfen u. dgl.) keinen nachteiligen Einfluß.

Ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Aluminiumgerbung treten bei der Gerbung mit Eisensalzen auf. Ob die dem Eisenleder nachgesagte Lagerungsunbeständigkeit tatsächlich auf einem oxydativen Abbau der Eiweißfaser, katalytisch beeinflußt durch die Eisensalze, beruht, oder auf einer hydrolytischen Zerstörung durch freie Mineralsäure in den schwer zu neutralisierenden Ledern, ist noch nicht entschieden, wie überhaupt die Eisengerbung wissenschaftlich am wenigsten bearbeitet wurde. Wegen der starken Hygroskopizität des Ferrichlorids, das sich bei der Eisengerbung auch dann bildet, wenn man von Ferrisulfat bzw. Eisenalaun ausgeht (und zwar wegen der Notwendigkeit, pickelndes Kochsalz mitzuverwenden), ist es sehr wahrscheinlich, daß die Lagerunbeständigkeit auf säurehydrolytischem Abbau beruht.

B. Gerbung mit polysauren Gerbstoffen.

Unter den „mehr sauren" amphoteren Hydroxyden gibt es 3 Systeme, welche in Zusammenhang mit gerbtechnischen Problemen genannt bzw. näher untersucht worden sind: 1. die kolloide Kieselsäure, 2. die Hexametaphosphorsäure, 3. die Iso- und Heteropolysäuren des Wolframs, Molybdäns und Vanadins. Die „Gerbung mit kolloider Kieselsäure" erweist sich als reine Pickelzurichtung, da das Leder, das man durch Behandeln der Haut mit angesäuerter Natriumsilikatlösung erhält, zusammen mit Wasser genau so quellungsempfindlich ist wie eine gepickelte Haut. Der Grund hierfür ist, daß die Kieselsäure als solche, sei es wegen ungeeigneter Teilchengröße, sei es wegen ungeeigneter Dissoziationsverhältnisse nicht zu einer Vernetzung der Hautfaserproteine gelangt.

Die Polyphosphatgerbung stellt eine eigenartige Zwischenstufe zwischen Pickelzurichtung und echter Gerbung dar. Die Gerbung mit den Polysäuren des Molybdäns und Wolframs ist hingegen eine echte Gerbung und durchaus der Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen an die Seite zu stellen. In beiden Fällen haben wir es nicht mit einer Pickelwirkung zu tun, sondern mit einer unmittelbaren Einwirkung des Gerbstoffes auf die Faser. Während bei den bisher besprochenen Systemen außer dem Gerbstoff immer noch freie Mineralsäure in Lösung vorhanden sein mußte, so kann bei den echten polysauren Gerbstoffen die freie Säure fehlen, weil in diesem Fall eine Identität zwischen der Säure des Gerbsystems und dem Gerbstoff selbst vorhanden ist. Die Gerbung mit Polysäuren scheint in nichts anderem als in der Aufnahme der Polysäuren durch die Hautsubstanz zu bestehen, was dem Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten bereitet. Da diese Säure eine Polysäure ist, so führt die Salzbildungsreaktion mit den basischen Gruppen der Hautsubstanz zu einer Vernetzung der Kollagenmoleküle. Die offensichtlich vorhandene Analogie zwischen pflanzlicher Gerbung und Polysäuregerbung rät jedoch zur Vorsicht: bei den pflanzlichen Gerbstoffen und auch bei den künstlichen, aus kondensierten Phenolen und Kresolen bestehenden Gerbstoffen, kommt man nämlich mit der Vorstellung einer salzartigen Verknüpfung zwischen Kollagen als Base und dem polysauren Gerbstoff nicht aus, um alle beobachteten Erscheinungen zu erklären. Es muß dort noch ein weiteres Bindungsprinzip angenommen werden, für das man öfter den Verlegenheitsausdruck „Substantivität" angewandt findet. Man findet auch bei der mineralischen Polysäuregerbung Anzeichen für das Vorliegen einer „substantiven Bindung" des Gerbstoffes an die Hautsubstanz. Da wir über das Wesen dieser Bindung noch sehr wenig wissen, so scheinen gegenwärtig die noch der Klärung bedürftigen Fragen der Mineralgerbung stärker im Bereich der polysauren als in dem der polybasischen Gerbstoffe zu liegen.

Die Metaphosphorsäuregerbung.

Die mit angesäuerten Metaphosphatlösungen behandelte Haut trocknet allerdings zunächst hart und durchscheinend auf, wird aber durch nachträgliches Wiederanfeuchten auf ca. 30 Proz. Wassergehalt und mechanische Bearbeitung in ein lederartiges Produkt übergeführt (42). In gleicher Weise verhält sich die mit reiner Metaphosphorsäure (Acid. phosphoric. glaciale) gegerbte Haut (43). Damit fehlt der Metaphosphorsäuregerbung eines der wichtigsten Kriterien für eine echte Gerbung, nämlich das spontane lederartige Auftrocknen der Haut nach der Gerbung. Bei hinreichenden Salzzusätzen (n/1 NaCl, n/1 Na_2SO_4) zur Metaphosphorsäure trocknet die damit behandelte Haut natürlich vollständig weiß und lederartig auf und ist bereits im lufttrocknen Zustand, also ohne vorheriges Anfeuchten, in ein weißes, zügiges Leder zu verwandeln.

Des weitern zeigt das mit reiner Metaphosphorsäure behandelte Hautpulver keine Quellung, auch nicht beim Auswaschen mit Wasser. Auch quillt es nicht in verdünnter Essig- oder Salzsäure. Dieses Hautpulver hat praktisch kein Säurebindungsvermögen mehr. Dies zeigt, daß es sich bei der Metaphosphatgerbung im wesentlichen um eine salzartige Verbindung der Metaphosphorsäure mit den freien Aminogruppen der Hautsubstanz handelt.

Die Metaphosphorsäure wird bekanntlich durch Erhitzen der Ortophosphorsäure hergestellt, wobei Wasser abgespalten wird:

$$6\,H_3PO_4 \longrightarrow (HPO_3)_6 + 6\,H_2O$$

Dieser Prozeß ist in wässeriger Lösung rückläufig, so daß das Gerbvermögen einer Metaphosphorsäurelösung nach einigen Stunden aufhört. Diesen Nachteil haben die im folgenden Abschnitt zu besprechenden Iso- und Heteropolysäuren des Wolframs und Molybdäns nicht.

Die Polywolframsäuregerbung.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Phosphaten bilden sich die Polysäuren des Wolfram- und Molybdänoxyds bereits bei normaler Temperatur, lediglich in Abhängigkeit von der

Azidität der Lösung. Hierdurch rückt die Bildung von gerbenden Wolframatverbindungen bei Ansäuern einer Natriumwolframatlösung in genaue Parallele zu der Bildung von gerbenden Chromverbindungen beim Alkalischmachen von Chromchlorid- oder Chromsulfatlösungen (44). Es bestehen aber wichtige Unterschiede zwischen den Bildungen gerbender Polymerisationsprodokte in beiden Fällen.

Ein Unterschied betrifft die Aggregationsform der Polysäuren und Polybasen, worüber eingehende Versuche von Jander und Mitarbeitern vorliegen (9). Während sich die Teilchengröße der basisch gemachten und ausgeruhten Chromsalzlösungen mit dem Basizitätsgrade kontinuierlich ändert [eine Feststellung, die auch von C. Rieß und K. Barth (13) gemacht worden ist (vgl. Fig. 5, Tab. II)], hat die p_H-Teilchengrößen-Kurve bei den Polysäuren einen abgestuften Verlauf.

Im alkalischen Gebiet bis etwa $p_H = 8$ sind zumeist Monowolframationen beständig vorhanden. Im Gebiet von $p_H = 8$ bis $p_H = 6$ ändert sich der Diffusionskoeffizient stark mit $[H^{\cdot}]$, d. h. es liegt hier ein Übergangsgebiet vor, in dem Teilchen verschiedener Molekülgröße nebeneinander in Lösung vorliegen. Von $p_H = 6$ ab ist allein eine einheitlich aggregierte Form, und zwar eine Hexawolframsäure als saures Salz in Lösung vorhanden, wie sich aus der Diffusionsgeschwindigkeit dieser Lösungen ergibt. Alkaliwolframatlösungen, die mehr als zwei Mole Mineralsäure pro Mol normalen Wolframats enthalten, sind instabil. Nach einiger Zeit flockt ein voluminöser Wolframtrioxydhydratniederschlag aus ihnen aus. Je nach dem Wassergehalt sind diese Niederschläge weiß bis gelb gefärbt. Das weiße Wolframtrioxyd enthält 2 H_2O, während das gelbe nur 1 H_2O enthält.

Die Leitfähigkeitsmessungen der mit steigenden Säuremengen versetzten Natriumwolframatlösungen ergeben eine Kurve mit zwei deutlichen Knickpunkten, die dem Verbrauch von 7 bzw. 9 Wasserstoffionen, berechnet auf 6 Monowolframationen, entsprechen.

Durch Messen der $[H^{\cdot}]$-Konzentration der Lösungen an diesen Knickpunkten wurde von Jander die Beziehung zu den Diffusionsmessungen hergestellt. Es ergab sich, daß der Verbrauch von 7 Wasserstoffionen, berechnet auf 6 Monowolframationen, dem Punkt entspricht, an dem die Aggregation der Hexawolframsäure vollendet ist.

Die aus der Wolframatlösung dieser Säuerungsstufe (Molverhältnis Wolframat : Säure $= 1:1{,}2$; p_H ca. 6,5) beim Einengen auskristallisierenden Verbindungen nennt man Parawolframate. Das Parawolframation hat nach Jander die Formel $(HW_6O_{21}, aq)^{5-}$, es ist also das Ion des einfach sauren Salzes der Hexawolframsäure. Der nächste Knickpunkt tritt bei dem Molverhältnis Wolframat : Säure $= 1:1{,}5$ ($p_H = 4$) auf. Aus derartigen Lösungen lassen sich kristallisierte Salze einer anderen Zusammensetzung gewinnen; man nennt sie Metawolframate. Nach Jander kommt den in diesen Lösungen befindlichen Ionen die Formel $(H_3W_6O_{21}, aq)^{3-}$ zu. Das Metawolframation ist nach dieser Formel das Ion eines um zwei Stufen stärker sauren Salzes der Hexawolframsäure (das dreifach saure Salz der Hexawolframsäure).

Diese beiden Aggregationsformen stehen jedoch nicht, wie man annehmen könnte, in dem einfachen Umwandlungsverhältnis von schwach saurem Salz zu stärker saurem Salz, sondern sie unterscheiden sich, wie aus dem Alterungsverhalten hervorgeht, durch ihre Aggregationsform wesentlich voneinander; dieser Unterschied kommt in den vorstehenden Formeln nicht zum Vorschein (44).

Untersucht man nun die verschiedenen Stufen der schrittweise angesäuerten Natriumwolframatlösungen auf das Auftreten einer Gerbwirkung, so findet man, daß erst dann Gerbungen bemerkbar werden, wenn die Metawolframatstufe erreicht ist (45). Säuert man über diese Stufe hinausgehend an, so verstärkt sich auch die Gerbwirkung, ganz in Parallele zu den Verhältnissen bei der pflanzlichen Gerbung, wo die „Adstringenz", d. h. die Reaktionsvermögen der Gerbstoffe mit der Haut durch Erhöhung der Azidität verstärkt wird.

Daß das Parawolframation, welches nur eine saure Gruppe enthält, nicht in der Lage ist, eine Gelatinefällung zu verursachen, scheint zu bestätigen, daß ein Gerbstoffmolekül, abgesehen von einer bestimmten Mindestteilchengröße, mehrere Haftstellen für eine Salzbildung mit Kollagenmolekülen haben muß. Die Mindestzahl der Haftstellen scheint hiernach 3 zu sein; doch wäre diese Schlußfolgerung zu weitgehend, da ja auch die Möglichkeit besteht, daß in der Metawolframatlösung nebeneinander stärker und schwächer saure Komplexionen existieren, wobei nur die stärker sauren zur Entfaltung einer Gerbwirkung geeignet sein könnten.

Anderseits ist für die Gerbwirkung die Art der Aggregation nebensächlich, denn wenn man eine

„ausgeruhte" Parawolframatlösung mit einer vorher angesäuerten Gelatinelösung zusammengibt, so erfolgt sofort eine Fällung. Da sich die Umwandlung der Aggregatform des Parawolframations in die des Metawolframats über einen längeren Zeitraum erstreckt, so kann in diesem Fall nur die freie Parawolframsäure bzw. ein stark saures Parawolframat, diese Gerbung verursacht haben. Natürlich ist denkbar, daß sich innerhalb der Gelatinewolframatfällung mit längerer Zeitdauer eine Umwandlung der Aggregatformen vom Parawolframat in das Metawolframat vollzieht.

Auch durch Gerbversuche mit kollagenen Fasern läßt sich nachweisen, daß die Gerbwirkung erst bei der Ansäuerungsstufe der vollendeten Bildung von Metawolframat einsetzt.

Mehrere Sehnenfasern wurden in jede der angesäuerten n/10 Natriumwolframatlösungen gebracht; nach zwei Tagen wurde ein Teil der Fasern in 10proz. Essigsäure gelegt, während von dem andern Teil die Schrumpfungstemperatur in destilliertem Wasser bestimmt wurde. Die Untersuchung ergab, daß bei dem Molverhältnis $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ zu HCl = 1:1,5 die Fasern keine Quellung in 10proz. Essigsäure mehr zeigen, im Gegensatz zu den Fasern aus weniger sauren Lösungen. Der Verlust des Quellungsvermögens der Sehnenfasern in Essigsäure ist ein Kriterium für die stattgefundene Gerbung.

Auf der gleichen Stufe der Ansäuerung drückt sich der Gerbeffekt an Sehnenfasern durch ein Maximum der Verleimungstemperatur aus. Aus der Kurve der Schrumpfungstemperaturen ist zu ersehen, daß die Verleimungstemperatur des Kollagens zunächst mit zunehmendem Grade der Ansäuerung abnimmt. Das Minimum, das erreicht werden kann, liegt dort, wo das Kollagen mit der Lösung eines fertigen Parawolframats behandelt worden ist (Fig. 14).

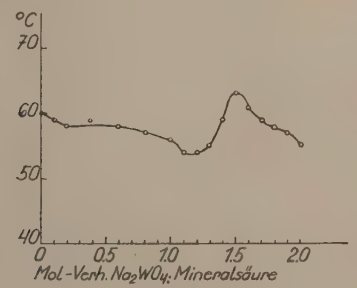


Fig. 14. Schrumpfungstemperaturen von Sehnenfasern, die mit angesäuerten Natriumwolframatlösungen behandelt waren. Maximum der Schrumpfungstemperatur liegt bei dem Verhältnis 1 Na_2WO_4:1,5 HCl.

Nun wissen wir, daß die Herabsetzung des Verleimungspunktes durch neutral reagierende Elektrolytlösungen auf der Bildung von Anlagerungsverbindungen zwischen Elektrolyt und Kollagenmolekül beruht, wodurch das Molekülgitter des Kollagens aufgelockert wird (20). Die Tatsache, daß die Aggregation des Monowolframations zu einem im wesentlichen neutralen Hexawolframation eine Herabsetzung der Verleimungstemperatur bedingt, läßt sich nur so erklären, daß das Wolframation durch die Aggregation eine höhere Affinität zum Kollagen erhalten hat. Diese höhere Affinität ist offenbar eine Teilbedingung für die Gerbwirkung der Polywolframationen; die andere Teilbedingung wäre dann die mehrfache Verankerung durch die Bildung undissoziierter, salzähnlicher Verbindungen mit der Hautsubstanz; diese aber erfolgt erst, wenn das aggregierte Wolframation mehrere saure Gruppen erhält, was durch weiteres Ansäuern der Parawolframatlösung geschieht.

Auch bei Gerbversuchen mit der gewachsenen Haut erhält man bei einer bestimmten Ansäuerungsstufe ein Optimum der Gerbung, das sowohl an dem Maximum der Verleimungstemperatur, als auch an den handelsüblichen Qualitätsmerkmalen, die für die Beurteilung von Leder dienen, erkannt werden kann.

Gibt man die Blößenstücke in frisch bereitete Polywolframatlösungen (0,1 normal bezogen auf Natriumwolframat), so daß innerhalb der Haut die Polywolframate zur Aggregation gelangen, so erhält man bei dem Molverhältnis $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ zu HCl = 1:1,7 nach wenigen Tagen ein volles weiches Leder von weißer Farbe (die Flotte betrug das Einhundertfache bezogen auf das Trokkengewicht der Blöße). Die Blößenstücke aus weniger sauren Lösungen (Ansäuerungsgrad > 1,5) trocknen verhornt auf; im Bereich des Ansäuerungsgrades 1,5 und 1,6 tritt infolge ungenügender Sattgerbung eine teilweise Verhornung beim Auftrocknen der Hautstücke auf.

Aus stärker sauren Lösungen trocknet die Haut zwar auch noch lederartig auf, wird aber infolge einer zu hohen Azidität in steigendem Maße brüchig. Die Verschlechterung der Gerbwirkung beruht also auf einer Überlagerung des Gerbvorganges durch eine Säurehydrolyse der Hautsubstanz; sie drückt sich in einem starken Absinken der Schrumpfungstemperatur aus.

Behandelt man die Blößenstücke mit völlig ausgealterten Natriumwolframatlösungen, so erhält man in den gerbfähigen Lösungen nach

einigen Tagen ein hartes, teilweise verhorntes Leder. Der Grund für diese Erscheinung ist eine offensichtliche Totgerbung, d. h. ein zu geringes Eindringen der bereits fertig aggregierten Gerbstoffteilchen in die Hautfaser. Ebenso wie die Polywolframate verhalten sich die Polymolybdate und die Polyvanadate. Mit letzterem erhält man ein Leder von zitronengelber Farbe, woraus zu erkennen ist, daß der Gerbstoff eine Pentavanadinsäure ist.

Die Heteropolysäuren der genannten aggregationsfreudigen Elemente, z. B. die Phosphorwolframsäure, sind Gerbstoffe von den gleichen Eigenschaften wie die Isopolysäuren (46). Die mit in das Polysäureanion eingebauten singulären Ionen der Metalloidsäure (z. B. der Orthophosphorsäure) beeinflussen die Gerbwirkung der aggregierten Wolframationen nur insofern, als eine größere Stabilisierung der gerbfähigen Aggregationsformen in stärker saurem Gebiet erreicht wird. Daß insbesondere die bekannteste der Phosphorwolframsäure, die 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure, gerberische Eigenschaften hat, kann nicht besonders überraschen, handelt es sich doch bei dieser Säure um ein viel verwendetes Eiweißfällungsmittel und um ein Reagens, das aus Eiweißhydrolysaten die Diaminosäuren spezifisch herausfällt. Ebenso wie die fällende Wirkung der Phosphorwolframsäure gegenüber Diaminosäuren auf einer Verkoppelung mehrerer Polymoleküle durch die 2-säurigen Basen beruht, mit welchen die Polysäuren sich salzartig verbinden, so beruht auch die Gerbwirkung auf Mehrfachsalzbildung, und auf seiten der Hautsubstanz sind es dieselben Diaminosäuren, die mit ihren freien basischen Gruppen die Polysäuren festhalten.

C. Gerbungen mit Verbindungen zwischen polysauren und polybasischen Gerbstoffen.

Die ausgesprochenen polysauren Gerbstoffe wie diejenigen der Polywolfram- und Polymolybdängerbung haben gegenüber den polybasischen Gerbstoffen die Eigentümlichkeit, die Hautsubstanz mehr zu beschweren. Während z. B. bei Chromleder der Gerbstoff gewichtsmäßig nur wenige Prozent des Leders beträgt, kann der Gewichtsanteil des Gerbstoffes bei der polysauren Gerbung bis zur Größenordnung von 10—20 Proz. gesteigert werden, worin wiederum die Übereinstimmung zwischen der polysauren Mineralgerbung und der pflanzlichen Gerbung zutage tritt. Es ergibt sich daraus die Frage, ob man nicht Gerbstoffe herstellen kann, welche Kombinationen der Polysäuren mit den Polybasen darstellen, und die insbesondere die technischen Vorteile beider Mineralgerbtypen in sich vereinigen. Nun ist von vornherein klar, daß fertig gebildete Polysäuren und Polybasen notwendigerweise sich gegenseitig ausfällen müssen, und daß nur dann lösliche Verbindungen zu erhalten sind, wenn eine von beiden Komponenten, entweder die polysaure oder die polybasische, den Charakter der Mischverbindung bestimmt.

Es wurden einige Versuche angestellt, um Kombinationsverbindungen von Chromsalzen mit Polywolframaten in löslicher und gerbfähiger Form zu erhalten. Der einzige Weg, der hierzu offensteht, ist der, eine Chromsalzlösung durch tropfenweises Zugeben von Natriumwolframatlösungen bzw. von Meta- oder Parawolframatlösungen basisch zu machen. Gibt man zu einer Chromchlorid- und Chromsulfatlösung Natriumwolframat, so gelingt es immer, die entstehenden Fällungen von Wolframsäure durch Umschütteln in Lösung zu bringen. Unter der rechnerischen Annahme, daß die in Na_2WO_4 an Wolframsäure gebundene Natronlauge vollständig zum Basischmachen verwendet wird, kann man bei Chromchloridlösungen hierbei zu einer Basizität von 66 Proz., bei Chromsulfat dagegen nur zu einer Basizität von 30 Proz. gelangen. Vom Standpunkte der Polysäurebildung ist hierbei ein außerordentlich großer Säureüberschuß über diejenige Säuremenge vorhanden, die zur Bildung der Meta- und Parawolframatstufen erforderlich sind. Trotzdem bildet sich in diesen Lösungen kein Wolframsäureniederschlag, wie das der Fall wäre, wenn an Stelle des Chromsalzes die freie Säure anwesend wäre, welche im Chromsalz an Chromhydroxyd gebunden erscheint. Es scheint, daß bei der Herstellung dieser Lösungen die sich bildende Wolframsäure entweder in einkerniger Form oder in einer der Meta- oder Parawolframatstufe entsprechenden Aggregationsform von dem Chromsalz abgefangen wird. Mit derartigen Chromwolframatlösungen erhält man nun tatsächlich Gerbungen, jedoch nur dann, wenn man von Chromsulfat ausgeht. Das so hergestellte Leder ist im wesentlichen ein Chromleder, was nicht überrascht, da in derartigen Systemen das Chromsalz in großem Überschuß vorhanden ist. Doch hat das Leder auch Wolframsäure aufgenommen, wobei das Verhältnis von Chromoxyd zu Wolframoxyd in der Asche etwa 1:2 beträgt. Der Gesamtmineralgehalt des Leders wurde mit 13 Proz. bestimmt. Ein solches Leder vereinigt bis zu einem gewissen Grade die gerberischen Eigenschaften beider Gerbkomponenten in sich.

Die Lederfarbe und die Kochfestigkeit ist die eines Chromleders, der Mineralgehalt des Leders entspricht mehr demjenigen der Polysäuren-Ledertypen. Mit dem Chromleder gemeinsam hat dieses Leder auch noch die Eigenschaft, gegen Säureüberschuß unempfindlich zu sein. Man kann sich diese Chromwolframate als im Kern polysaure Verbindungen vorstellen, die an der Peripherie Chrom in komplexer Form gebunden enthalten, jedoch so, daß von den 3 Valenzen des Chroms noch 1 oder 2 für die Reaktion mit Eiweißkörpern zur Verfügung stehen. Ein zwitterionischer Charakter derart, daß außerdem noch freie Säuregruppen der Polysäurekomplexe vorhanden sind, liegt offenbar nicht vor, wie aus der negativen Gerbwirkung der mit Chromchlorid hergestellten Chromwolframate hervorgeht. Ein weiterer Beweis hierfür ist darin zu erblicken, daß in derartigen Lösungen die Polysäurekomponenten durch spezifische Reagenzien, wie z. B. Benzidinchlorhydrat, nicht nachweisbar sind.

Verwendet man zum Basischmachen der Chromlösungen nicht die normalen Wolframate, sondern die bereits aggregierten Formen der Meta- und Parawolframatstufen, so erhält man recht verschiedene Ergebnisse, je nachdem, ob man die Metawolframatlösung oder die Parawolframatlösung hierzu verwendet. Mit beiden Verbindungen, und zwar in diesem Falle auch mit Chromchloriden, lassen sich Leder herstellen, jedoch sind diese Leder in diesem Falle typisch polysäuregegerbte Leder. Sie haben einen sehr hohen Mineralgehalt, ca. 25 Proz., dagegen keinen sehr hohen Schrumpfungspunkt (67°). Der polysaure Charakter dieses Kombinationsgerbstoffes geht außerdem daraus hervor, daß sich diese Leder nicht neutralisieren lassen; man bekommt dann nämlich sofort eine Entgerbung. Die feineren Unterschiede zwischen den beiden mit Polywolframat—Chromsalz-Komplexen hergestellten Leder betreffen das Verhältnis der gebundenen Chrom- bzw. Wolframoxyde (Cr_2O_3:WO_3 bei Chrommetawolframatleder = 1:15, bei Chromparawolframatleder = 1:8,5) und die ledertechnischen Eigenschaften der Härte und des Griffs. Während das Metawolframatleder einen sehr angenehmen Griff und einen dem vegetabilisch gegerbten Leder ähnlichen Grad an Weichheit und Fülle besitzt, ist das Parawolframatleder hart und blechig, trotz starker Faserfüllung und völlig einwandfreier lederartiger Auftrocknung.

Auch mit Chromsalzen und Polyphosphaten lassen sich Kombinationsverbindungen herstellen, doch liegen hier nach den bisher vorliegenden Ergebnissen die Verhältnisse sehr viel weniger günstig.

Was die praktische Seite angeht, so verbietet sich eine Gerbung mit Polywolframaten und Polymolybdaten aus wirtschaftlichen Gründen; infolgedessen ist auch an eine Kombinationsgerbung in dem besprochenen Sinne nicht zu denken. Abgesehen davon besteht aber kein Bedürfnis nach derartigen Kombinationsgerbungen rein mineralischer Art, da die vielseitige Auswahl von organischen Gerbmitteln, die mit Mineralgerbungen in der verschiedensten Weise kombiniert werden können, die Möglichkeiten zur Herstellung jedes gewünschten Ledertypus bieten.

Schluß: Bemerkungen über die Arbeit von Elöd und Schachowskoy „Zur Theorie der Mineralgerbung".

Der weitaus größte Teil der sehr zahlreichen und umfangreichen Arbeiten über Mineralgerbung, die im Schrifttum zu finden sind, betrifft die Chromgerbung, welche zwar technisch die wichtigste Mineralgerbung ist, aber doch nur eine Möglichkeit der Mineralgerbung unter vielen darstellt. Vielfach werden die Anschauungen, die man sich bei der Chromgerbung gemacht hat, auf die Mineralgerbung schlechthin übertragen. Daß aber eine derartige Verallgemeinerung nicht erlaubt ist, geht aus der vorliegenden Untersuchung deutlich hervor. In ihr wurde der Versuch gemacht, die chemischen Zusammenhänge aufzuzeigen, die zwischen den zahlreichen Möglichkeiten bestehen, mit anorganischen Chemikalien Haut in Leder zu verwandeln. Dieser Versuch ist der erste seiner Art. Insbesondere ist die Einbeziehung der Pickelwirkung in die Vorgänge der Mineralgerbung in ähnlichen Arbeiten nicht zu finden.

Wegen dieser Ausweitung der Themastellung auf Pickelzurichtung und auch auf die Gerbung mit Polysäuren ist eine eingehende Auseinandersetzung mit abweichenden gerbtheoretischen Vorstellungen nicht zweckmäßig, weil die Theorien anderer Autoren immer nur bestimmte Arten von Mineralgerbungen ins Auge fassen. Nur zu der kürzlich in den Kolloid-Beiheften erschienenen umfangreichen Zusammenfassung von E. Elöd und Th. Schachowskoy über ihre Untersuchungen zur Theorie der mineralischen Gerbungen (34) seien einige Bemerkungen gemacht. Diese Autoren beschäftigten sich hauptsächlich mit der Gerbwirkung von Kobaltsalzen und Chromverbindungen. Ferner untersuchten sie die Lösungsdauer von Gelatinefilmen, die mit Salzen der Elemente Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, Th, U und Zn

versetzt waren und schlossen darauf auf Gerbwirkungen dieser Salze. Was die theoretischen Schlußfolgerungen betrifft, so hatte Elöd mit seinen Mitarbeitern in älteren Arbeiten vorübergehend Standpunkte eingenommen, die er in der genannten Zusammenfassung wieder verlassen hat. Eine Auseinandersetzung mit einigen dieser Standpunkte findet man bei A. Küntzel und C. Rieß (47). In der zusammenfassenden Arbeit in den Kolloid-Beiheften nehmen jedoch Elöd und Schachowskoy einen sehr unbestimmten Standpunkt ein, indem sie sich einer von E. Stiasny vertretenen, schon längere Zeit zurückliegenden Auffassung anschließen, wonach die Gerbung auf einer nebenvalentischen Wechselwirkung zwischen Gerbstoff und Hautsubstanz beruht. Elöd und Schachowskoy schreiben: „Es scheint nach wie vor berechtigt zu sein, bei der Betrachtung der Vorgänge bei mineralischen Gerbungen ganz allgemein von der Anlagerung der Gerbstoffaggregate an die aktiven Bezirke der Proteinsubstanz zu sprechen, wobei Verbindungen höherer Ordnung (Molekülverbindungen) entstehen." Was die Bezugnahme auf die theoretischen Arbeiten von E. Stiasny betrifft, so ist jedoch darauf hinzuweisen, daß dieser Autor sich sehr viel bestimmter über die Art der „Wechselwirkung zwischen Chrom und Hautsubstanz" geäußert hat, als das bei Elöd und Schachowskoy in der zusammenfassenden Darstellung geschieht. Während Elöd und Schachowskoy sich von einer positiven Deutung des umfangreichen Versuchsmaterials im Sinne einer chemischen Formulierung zurückhalten, nehmen sie auf der anderen Seite eine ablehnende Haltung gegenüber den theoretischen Vorstellungen von Küntzel und Rieß ein, insbesondere was deren Annahme betrifft, die Chromsalze würden glykokollsalzähnlich an die Hautsubstanz, d. h. unter Einbeziehung von Karboxyl- und Aminogruppen in die koordinative Sphäre des Chromatoms, gebunden. Hierzu ist nun zu sagen, daß das experimentelle Material, welches Elöd und Schachowskoy zum Ausgang für ihre Argumente nehmen, nicht stichhaltig ist und daß zahlreiche neuere Versuchsergebnisse vorliegen, welche die Anschauung von Küntzel und Rieß stützen. Im einzelnen sei auf die Arbeiten von Küntzel und Dröscher (19, 32) verwiesen.

Zusammenfassung.

1. Durch die Gerbung wird die faserförmige Eiweißsubstanz der Haut, das Kollagen, chemisch so verändert, daß beim Auftrocknen der wasserdurchtränkten Haut ein Zusammenkleben der Hautfaser vermieden wird.

2. Die lederartige Auftrocknung kann durch eine Entwässerung der Hautfaser in homogener Flüssigkeitsphase erfolgen, am einfachsten durch „Aussalzen", wobei die aussalzende Wirkung von Kochsalzlösungen u. dgl. durch Überführen des Kollagens in Kollagenhydrochlorid wesentlich begünstigt wird (Pickelwirkung). Das durch Pickelzurichtung gewonnene Leder ist jedoch nicht wasserbeständig.

3. Wasserbeständiges Leder wird dadurch erhalten, daß Gerbstoffe mit der Hautfaser eine unauswaschbare Verbindung eingehen, wodurch eine Vernetzung der Hautfasermoleküle und eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Faser (Versteifung) erfolgt. Die Gerbstoffe der Mineralgerbung sind entweder Polybasen oder Polysäuren.

4. Die polybasischen Mineralgerbstoffe leiten sich von denjenigen Metallhydroxyden ab, die bevorzugt kationische Kolloidionen bilden. Sie reagieren mit den sauren Gruppen der Hautsubstanz; hierzu kann eine nebenvalentige Bindung von Aminogruppen an die Metallatome der Gerbstoffteilchen treten (Bildung von glykokollsalzähnlichen Komplexverbindungen).

5. Durch komplexe Bindung von Säureresten an die betreffenden Metallatome können Umladungen zu anionischen Kolloidionen erfolgen. Die optimale Gerbwirkung tritt auf, wenn die Bildung dieser Gerbstoffe innerhalb der Faser erfolgt und so geleitet wird, daß sie zwitterionisch geladen sind und sowohl mit den sauren wie mit den basischen Gruppen der Hautsubstanz elektrovalente Bindungen eingehen.

6. Außer von der Stabilität der elektrovalenten Bindung zwischen Gerbstoff und Hautsubstanz hängt der Gerbeffekt von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, mit der diese Bindungen zustande kommen. Die Überlegenheit der Chromsalze über die Salze des Zirkons, Eisens und Aluminiums beruht darauf, daß die Chromsalze verhältnismäßig langsam reagieren. Hierdurch wird ein bestimmter Durchgerbungsgrad ermöglicht, der bei den anderen schneller reagierenden Gerbsalzen nicht erreicht wird.

7. Die Polysäuren, z. B. die des Wolframoxyds, reagieren nur mit den basischen Gruppen der Hautsubstanz. Auch hier ist die Gerbwirkung dann optimal, wenn die Aggregation zur Polysäure innerhalb der Faser erfolgt.

Literaturverzeichnis.

1. A. Küntzel, Lederbereitung in B. Neumann's, Lehrbuch der Chem. Technologie und Metallurgie (Berlin 1939), 980.
2. Tr. Bolam, Kolloid-Beih. **39**, 139 (1934).
3. H. R. Procter, J. chem. Soc. **105**, 313 (1914); H. R. Procter und J. A. Wilson, J. chem. Soc. **109**, 307 (1916).
4. A. Küntzel und K. Doehner, Kolloid-Beih. **51**, Heft 5—7 (1940).
5. A. Küntzel, Angew. Chem. **50**, 309 (1937).
6. J. J. Berzelius, Gilberts Ann. **53**, 393 (1816).
7. E. Stiasny, Gerbereichemie (Chromgerbung) (Dresden und Leipzig 1931), 534.
8. McLaughlin, D. H. Cameron u. R. S. Adams, J. Amer. Leather Chemists Ass. **29**, 657 (1934).
9. G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **41**, 1 (1934).
10. N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **73**, 724 (1910).
11. E. Stiasny, Gerbereichemie, loc. cit. 347.
12. A. Küntzel, Collegium **1934**, 518; A. Küntzel, C. Rieß und G. Königsfeld, Collegium **1935**, 271.
13. C. Rieß und K. Barth, Collegium **1935**, 32.
14. Neidle und Barab, J. Amer. chem. Soc. **38**, 1961 (1916).
15. E. Stiasny und M. Fiedler, Collegium **1933**, 329.
16. E. Stiasny und D. Balanyi, Collegium **1927**, 89.
17. H. Ley, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **10**, 594 (1904).
18. H. Ley und K. Ficken, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 377 (1912).
19. A. Küntzel und Th. Dröscher, Collegium **1940**, 122.
20. A. Küntzel, Über die Verleimung des Kollagens, Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1937).
21. W. Preisentanz, Dipl.-Arbeit (Darmstadt 1930).
22. A. Küntzel und C. Rieß, Collegium **1936**, 138.
23. A. Küntzel und Th. Dröscher, Collegium **1940**, 106.
24. A. Küntzel, C. Rieß, A. Papajannis und H. Vogl, Collegium **1934**, 261.
25. A. Küntzel und H. Boensel, Collegium **1936**, 576.
26. J. R. Katz, J. C. Derksen und W. F. Bon, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50**, 125 (1931).
27. J. F. H. Custers, J. H. de Boer und C. J. Dippel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 195 (1933).
28. C. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. **41**, 135 (1915); Wo. Pauli und E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden und Leipzig 1933), 293.
29. A. Küntzel, Collegium **1936**, 625.
30. A. Küntzel und F. Prakke, Biochem. Z. **207**, 242 (1933).
31. A. Küntzel, R. Kinzer und E. Stiasny, Collegium **1934**, 213.
32. A. Küntzel und K. Doehner, Kolloid-Z. **86**, 124 (1939); **88**, 209 (1939).
33. A. Küntzel und C. Rieß, Collegium **1936**, 635.
34. E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih. **51**, 1 (1939).
35. L. Meunier und Le Viet, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **14**, 153 (1930).
36. E. Elöd und T. Cantor, Collegium **1934**, 568.
37. A. Küntzel und C. Rieß, Collegium **1934**, 640.
38. Vgl. hierzu Elöd und Schachowskoy, Kolloid-Beih. **51**, 70 (1939).
39. A. Küntzel und Tsi Tchoune Li, Unveröffentlichte Untersuchungen.
40. R. Ruer, Z. anorg. allg. Chem. **42**, 87 (1904); **43**, 45, 282; **46**, 449 (1905).
41. A. Küntzel, Collegium **1934**, 518; A. Küntzel und C. Rieß und G. Königsfeld, Collegium **1935**, 257, 270, 484.
42. J. A. Wilson, J. Amer. Leather Chemists Ass. **32**, 113 (1937).
43. C. Rieß, Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1936), 386.
44. A. Küntzel, C. Rieß und H. Erdmann, Collegium **1938**, 257.
45. A. Küntzel und H. Erdmann, Collegium **1938**, 630.
46. A. Küntzel und H. Erdmann, Collegium **1938**, 639.
47. A. Küntzel und C. Rieß, Collegium. **1936**, 646

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der kgl. ung. Universität Budapest (Ungarn).

Über die Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme von Sedimenten.

Von A. von Buzágh und E. Erényi (Budapest, Ungarn).

(Eingegangen am 18. April 1940)

Die Filtrationsfähigkeit und die Flüssigkeitsaufnahme der Sedimente hat von jeher ein großes Interesse sowohl in der reinen wie in der angewandten Kolloidlehre. Obwohl diese Erscheinungen schon von verschiedenen Forschern öfters untersucht wurden, wissen wir über die quantitativen Beziehungen zwischen den für diese Eigenschaften maßgebenden Faktoren wenig Bescheid.

Wo. Ostwald[1]) hat bereits vor mehreren Jahren gezeigt, daß man die Struktur von Schlämmen durch die Geschwindigkeit charakterisieren kann, mit der eine Flüssigkeit unter vergleichbaren Bedingungen durchfließt. Es ist aus den Untersuchungen von Wo. Ostwald deutlich zu ersehen, daß die Filtrationsgeschwindigkeit

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 46 (1925).

dem Wesen nach von den gleichen Einflüssen abhängt, die der eine von uns für das Sedimentvolumen schwach solvatisierter Pulver sowie für die Haftfähigkeit disperser Teilchen feststellen konnte[2]). Die Filtrationsgeschwindigkeit ist klein, wenn die Packung der Teilchen möglichst dicht ist, wenn also die Haftfähigkeit zwischen den Teilchen klein ist; sie wächst, wenn die Packung weniger dicht wird, wenn also die Teilchen infolge der größeren Haftfähigkeit locker aneinander haftend größere Räume umschließen.

Ähnliche Beziehungen lassen sich auch zwischen der Flüssigkeitsaufnahme von nicht quellbaren Pulvern und der Haftfähigkeit feststellen, wie dies insbesondere aus den Untersuchungen von H. Freundlich, O. Enslin und G. Lindau[3]) hervorgeht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind merklich im Einklang mit den Messungen, die der eine von uns bezüglich des Sedimentvolumens von Quarzsuspensionen ausgeführt hat[4]). Die Flüssigkeitsaufnahme ist um so größer, je größer die Haftfähigkeit bzw. je größer das Sedimentvolumen ist. In Anwesenheit von Elektrolyten nimmt die Flüssigkeitsaufnahme zu, weil in Elektrolytlösungen die Teilchen stärker aneinander haften, infolgedessen lockere Aggregate geben; die mehr Flüssigkeit einschließen.

In einer früheren Arbeit[5]) wurde gezeigt, daß zwischen der Änderung des Sedimentvolumens lyophober Pulver durch starke Elektrolyte und der Haftfähigkeit der Teilchen nicht nur eine qualitative, sondern eine streng quantitative Beziehung besteht. Diese enge Beziehung kommt darin zum Ausdruck, daß sich der Wo. Ostwaldsche Aktivitätskoeffizientensatz sowohl für die Änderung der Haftfähigkeit wie für die des Sedimentvolumens als gültig erweist. Beim Einfluß der Neutralsalze auf das Sedimentvolumen von Quarzteilchen ist nämlich als maßgebende Größe — gleicherweise wie beim Haften der Teilchen an Wänden — gleichfalls der Einzelkoeffizient des dominierenden Ions heranzuziehen.

Es ist nun zu vermuten, daß der Aktivitätskoeffizientensatz bei allen solchen physikalischen Eigenschaften der Suspensionen und Sedimente zur Geltung gelangt, die mit den durch die Haftfähigkeit bedingten Strukturänderungen in enger Beziehung stehen. Solche sind u. a. die eben erwähnten Eigenschaften: die Filtrationsfähigkeit und die Flüssigkeitsaufnahme der Sedimente schwach solvatisierter Substanzen. Die in der vorliegenden Mitteilung angeführten Untersuchungen beziehen sich auf diese Frage bei Quarzsedimenten in wässerigen Lösungen starker Elektrolyte.

Die Untersuchungen wurden mit homodispersen, sorgfältig gereinigten Quarzpulvern ausgeführt. Zur Messung der Filtrationsfähigkeit wurde ein einfacher Apparat — wie in Fig. 1

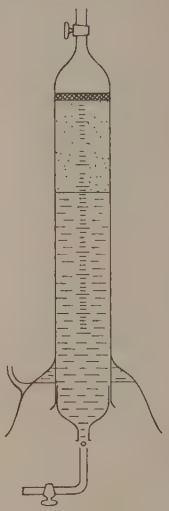


Fig. 1

dargestellt — verwendet. Ein ca. 30 cm langes Glasrohr von etwa 2 cm Durchmesser ist unten mit einer großporigen Glasfilterplatte und mit einem Hahn versehen; oben mündet das Rohr in einem eingeschliffenen Aufsatzrohr und in einem mit Abflußrohr versehenen Trichter. Das Meßrohr ist, um damit zugleich auch das Sedimentvolumen bestimmen zu können, in Kubikzentimeter eingeteilt. Das Rohr wird bei geschlossenem Hahn mit einer verdünnten Quarzsuspension gefüllt und die Teilchen werden sedimentieren gelassen. Wenn das Sedimentvolum keine Änderung mehr zeigt, öffnet man den Hahn und fängt die durchfiltrierte Flüssigkeit in einem kalibriertem Gefäß auf. Es wurde stets die Flüssigkeitsmenge gemessen, die innerhalb $^1/_2$ Stunde durchfließt. Während der Messung wird aus einem Vorratsgefäß — um das Rohr bis zum Rand gefüllt und somit den hydrostatischen Druck konstant zu halten — das entsprechende Dispersionsmittel langsam einfließen gelassen. Die Messungen haben wir mit 20 g Quarzpulver ausgeführt. Der Teilchenradius war 26,5 μ.

[2]) A. v. Buzágh, Kolloid-Beih. **32**, 114 (1930).
[3]) H. Freundlich, O. Enslin und G. Lindau, Kolloid-Beih. **37**, 242 (1933).
[4]) A. v. Buzágh, loc. cit.
[5]) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **79**, 156 (1937).

Zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme wurde ein Apparat verwendet, wie er in ähnlicher Form insbesondere von Freundlich, Enslin und Lindau[6]) schon gebraucht wurde (Fig. 2). Zur Aufnahme des zu untersuchenden Pulvers dient ein Glasfiltertiegel (T), der durch das Rohr R und den Dreiweghahn D mit einem kalibrierten Meßrohr (M) verbunden ist. Unterhalb der Filterplatte befindet sich das Abflußrohr A, das beim Füllen des Apparates benützt wird. Vor Beginn des Versuches werden die Rohre R und M von dem Behälter B aus mit der Versuchsflüssigkeit gefüllt und die dabei über die Filterplatte hochgestiegene Flüssigkeit wird durch das Rohr A abfließen gelassen. Das Pulver wurde nicht unmittelbar in den Glasfiltertiegel T eingeschüttet, sondern in einem beiderseitig offenen Glasrohr von etwa 2 cm Länge in den Apparat eingebracht. Das Rohr wurde auf einer Seite mit einem Filtrierpapierscheibchen geschlossen, das auf dem Rand des Rohres mit Kanadabalsam aufgeklebt wurde. Die Messungen wurden bei konstanter Packungsdichte ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde das Rohr auf eine Glasplatte gesetzt, stets dieselbe Menge (2 g) Quarzpulver eingefüllt und mit einem genau in das Rohr passenden Stempel auf stets dasselbe Volumen so zusammengedrückt, daß die Pulverschicht noch ziemlich locker blieb. Man setzte nun das Rohr mit dem Versuchsmaterial auf die mit Flüssigkeit durchgetränkte Filterplatte und es wurde die aufgenommene Flüssigkeitsmenge in bestimmten Zeitintervallen abgelesen, bis ein konstanter Endwert erreicht war. Die Genauigkeit der Messungen war $\pm$ 0,005 ccm. Die Flüssigkeitsaufnahme des Papierscheibchens, mit dem das Rohr einseitig geschlossen war, wurde separat bestimmt und als Korrektion in Rechnung genommen. Die Messungen wurden mit hochgereinigtem Quarzpulver mit Teilchenradius von 1,2 μ bei 25° C ausgeführt.

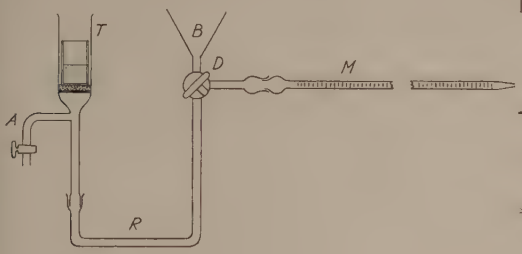


Fig. 2

[6]) H. Freundlich, O. Enslin und G. Lindau, loc. cit.

In den nachstehenden Tabellen enthält die erste Spalte die Konzentration (c) der Elektrolytlösung in Millimolen pro Liter, die zweite die Aktivitätskoeffizienten, die unter Benutzung der bekannten Gleichung

$$-\log f_+ = 0{,}5 \cdot z_+^2 \sqrt{\frac{u}{n_+}}$$

Tabelle I.

c Millimol/ Liter	f_+	Filtrationsfähigkeit F ccm/Min	Flüssigkeitsaufnahme w ccm/g	Sedimentvolumen v ccm/g
		NaCl		
0	1	0,82	0,491	0,824
10	0,89	1,35	0,502	0,838
20	0,85	1,62	0,543	0,850
30	0,82	1,99	0,560	0,860
50	0,77	2,45	0,572	0,870
70	0,73	2,65	0,576	0,878
100	0,695	2,75	0,605	0,880
200	0,60	2,80	0,616	0,888
		K_2SO_4		
0	1	0,82	0,491	0,824
10	0,87	1,65	0,550	0,856
20	0,82	1,90	0,552	0,868
30	0,78	2,20	0,575	0,878
50	0,73	2,52	0,585	0,888
80	0,67	2,75	0,600	0,896
100	0,64	2,90	0,606	0,898
200	0,53	2,92	0,610	0,900
		K_3PO_4		
0	1	0,82	0,491	0,824
1	0,95	1,05	0,515	0,828
10	0,85	1,63	0,562	0,848
20	0,79	2,02	0,578	0,875
30	0,75	2,50	0,582	0,880
40	0,72	2,75	0,592	0,890
50	0,69	2,75	0,612	0,892
100	0,59	2,90	0,620	0,898
200	0,48	2,98	0,626	0,900
		$BaCl_2$		
0	1	0,82	0,491	0,824
0,1	0,92	1,20	0,542	0,834
0,2	0,90	1,40	0,540	0,844
0,5	0,83	2,00	0,563	0,858
1	0,77	2,50	0,590	0,868
2	0,70	2,85	0,595	0,880
5	0,57	2,92	0,612	0,898
10	0,45	2,95	0,628	0,900
30	0,25	—	—	0,900
50	0,17	—	0,628	0,900
100	0,08	2,98	0,630	0,900
		$MgSO_4$		
1	1	0,82	0,491	0,824
0,1	0,91	1,35	0,506	0,838
0,2	0,87	1,92	0,565	0,850
0,5	0,81	2,05	0,574	0,864
1	0,75	2,55	0,578	0,884
2	0,66	2,98	0,610	0,900
5	0,52	2,98	0,626	0,900
10	0,40	—	0,625	—
50	0,13	2,98	0,628	—
100	0,05	2,98	—	0,900

berechnet wurden. Die dritte Spalte stellt die Filtrationsgeschwindigkeit (*F*) dar, und zwar die Flüssigkeitsmenge in ccm, die innerhalb einer Minute durchfließt. Die vierte Spalte enthält die Werte der Flüssigkeitsaufnahme (*w*), d. h. die von 1 g Quarzpulver aufgenommene Flüssigkeitsmenge in ccm. In der fünften Spalte sind die Werte des Sedimentvolumens (*v*) in ccm pro Gramm dargestellt.

Die Tabelle I zeigt die Versuchsergebnisse für Salze vom Typus **1**—1, $\mathbf{1}_2$—2, $\mathbf{1}_3$—3, **2**—$\mathbf{1}_2$, **2**—2. Fig. 3 stellt die Konzentrationsfunktionen

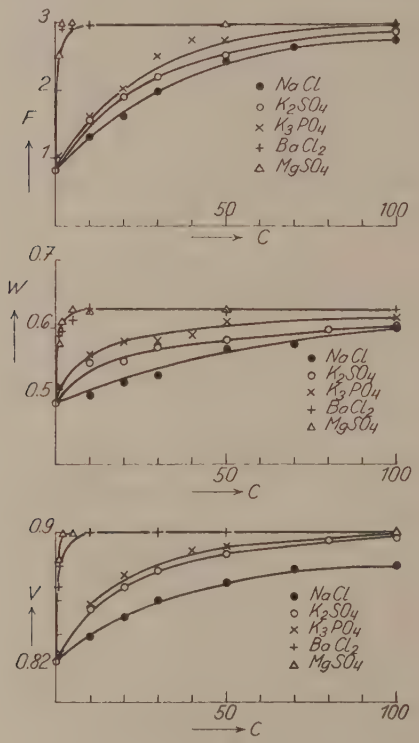


Fig. 3

der drei erwähnten Eigenschaften dar. Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß ein enger Parallelismus zwischen der Änderung dieser Eigenschaften besteht. Die Elektrolyte mit ein- und zweiwertigen Kationen erhöhen parallel die Filtrationsfähigkeit, die Flüssigkeitsaufnahme und das Sedimentvolumen der Quarzsedimente. In gleichem Sinne wirken diese Elektrolyte auf die Haftfähigkeit der Quarzteilchen. Wie bei der Haftfähigkeit, so besteht auch bei diesen Eigenschaften ein großer Unterschied zwischen der Wirkung der verschiedenen Salztypen; bei allen diesen Eigenschaften kommt die Wertigkeitsregel deutlich zum Ausdruck. Dagegen sieht man in Fig. 4 gleicherweise — wie bei der Haftfähigkeit — eine Übereinstimmung derselben Meß-

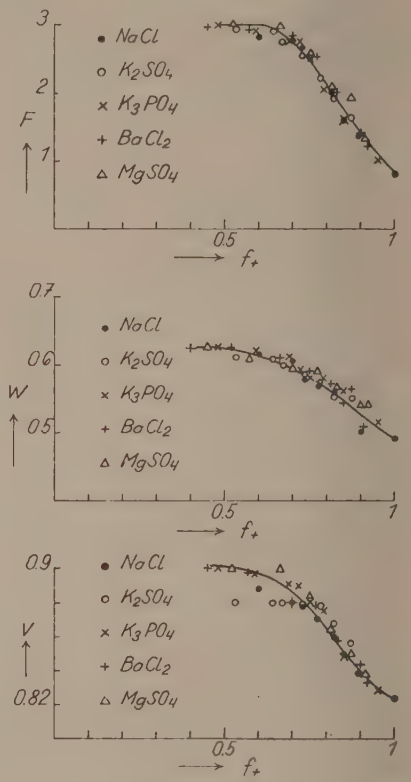


Fig. 4

ergebnisse. In der Fig. 4 sind nämlich die Werte sämtlicher Einzelmessungen bei allen drei untersuchten Eigenschaften gegenüber dem Aktivitätskoeffizienten f_+ eingetragen. Man sieht, daß sich die Werte der Salztypen mit ein- und zweiwertigen Kationen bei den drei untersuchten Eigenschaften — gleicherweise wie bei der Haftfähigkeit — um eine gemeinsame S-förmige Kurve ordnen. Durch Heranziehung der Aktivitätskoeffizienten läßt sich also auch die Änderung der Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme der lyphoben Sedimente durch starke Elektrolyte einheitlich und übersichtlich darstellen. Diese Tatsache beweist zugleich unmittelbar, daß auch die Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme — wie das Sedimentvolumen — in enger Beziehung mit der Haftfähigkeit steht. Diese enge Beziehung kommt auch bei der Wirkung der Salze

mit höherwertigen Kationen z. B. beim Aluminiumchlorid zum Ausdruck. Diese Salze wirken auf Quarz umladend. Ihre umladende Wirkung kommt — wie die Tabelle II und Fig. 5 zeigt — auch bei der Änderung der Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme deutlich zum Ausdruck.

Tabelle II.

c Millimol/ Liter	Filtrations-fähigkeit F ccm/Min.	Flüssigkeits-aufnahme w ccm/g	Sediment-volumen v ccm/g
		$AlCl_3$	
0	0,82	0,491	0,824
0,001	—	—	0,868
0,002	—	—	0,876
0,003	—	—	0,888
0,005	2,95	0,632	0,896
0,01	3,05	0,630	0,900
0,02	3,10	0,630	0,900
0,03	2,78	0,625	0,892
0,05	2,66	0,617	0,882
0,1	2,48	0,614	0,876
0,2	2,50	0,607	0,866
0,3	2,46	0,607	0,870

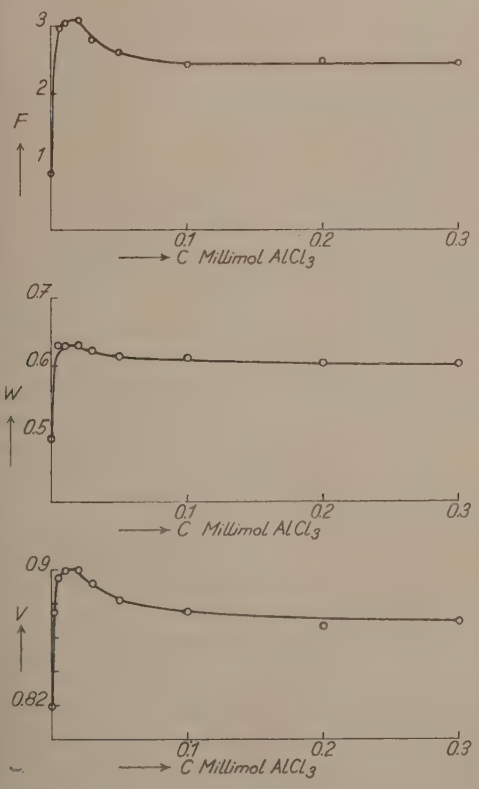


Fig. 5

Man sieht, daß auch diese Eigenschaften — wie die Haftfähigkeit und das Sedimentvolumen — mit zunehmender Konzentration des Aluminiumchlorids bis zum isoelektrischen Punkt zunimmt, dann im positiven Gebiete abnimmt, um dann wieder zuzunehmen. Das Maximum der Konzentrationskurven (isoelektrischer Punkt) fällt bei allen drei Eigenschaften zusammen.

Die angeführten Versuchsergebnisse beweisen eindeutig, daß es sich bei der Änderung der Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme von lyophoben Sedimenten durch Elektrolyte dem Wesen nach um die Änderung der durch die Haftfähigkeit bestimmten Sedimentstruktur handelt. Mit zunehmender Haftfähigkeit nimmt die Porosität und somit auch die Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme des Sedimentes zu. Daraus folgt zugleich, daß man aus der Filtrationsgeschwindigkeit und der Flüssigkeitsaufnahme der grobdispersen Sedimente lyophober Stoffe nur auf die Porosität der Sedimentschicht, nicht aber auf die Dicke der Lyosphäre schließen kann, indem der Anteil des Dispersionsmittels, der als Lyosphäre die Teilchen umgibt, neben der Wassermenge, die die Poren ausfüllt, vernachlässigt werden kann. Die Lyosphären — im allgemeinen die Adsorptionsschichten — spielen bei diesen Eigenschaften von grobdispersen Systemen nur insofern eine Rolle, als durch ihre Dicke und Struktur die Haftfähigkeit der Teilchen und damit die Porosität der Sedimentschicht bestimmt ist.

Auch die folgenden Versuche unterstützen diese Schlußfolgerungen. Läßt man die Quarzteilchen in dem Filtrationsapparat zunächst in Lösung eines koagulierend wirkenden Elektrolyten z. B. in Bariumchloridlösung absetzen und dann anstatt Bariumchloridlösung destilliertes Wasser in den Apparat einfließen, so nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit allmählich ab, bis sie endlich den für reines Wasser charakteristischen Wert erreicht. Mit fortschreitender Reinigung des Sedimentes nimmt nämlich die Haftfähigkeit zwischen den Quarzteilchen ab, infolgedessen fällt das Sediment zusammen und zeigt eine kleinere Durchlässigkeit. Dagegen ändert sich die Filtrationsgeschwindigkeit nicht, wenn man den Quarz zunächst in reinem Wasser absetzen läßt und dann das Wasser mit Bariumchloridlösung ersetzt. In diesem Falle kann sich nämlich das Sedimentvolumen nicht ändern. Anologerweise zeigt eine mit Wasser durchtränkte und dann getrocknete Quarzschicht in Bariumchloridlösung dieselbe Flüssigkeitsaufnahme wie in reinem Wasser.

Zusammenfassung.

1. Es wird an homodispersen Quarzsedimenten gezeigt, daß bei den schwach solvatisierten Systemen in wässerigen Lösungen von starken Elektrolyten ein Parallelismus zwischen der Filtrationsfähigkeit, der Flüssigkeitsaufnahme und der Haftfähigkeit der Teilchen besteht, indem durch die Elektrolyte sowohl die Filtrationsfähigkeit wie die Flüssigkeitsaufnahme in dem Sinne beeinflußt wird wie die Haftfähigkeit.

2. In Lösungen von koagulierend wirkenden Elektrolyten nimmt mit zunehmender Konzentration sowohl die Filtrationsfähigkeit wie die Flüssigkeitsaufnahme zu. Es macht sich die Wertigkeitsregel geltend.

3. Bei den Elektrolyten mit ein- und zweiwertigen Kationen kommt auch der Aktivitätskoeffizienten-Satz zur Geltung, indem die verschiedenen Elektrolyte bei gleichen Werten des Aktivitätskoeffizienten des Kations die beiden Eigenschaften in gleichem Maße beeinflussen.

4. In Lösungen von umladend wirkenden Elektrolyten zeigt die Filtrationsfähigkeit und die Flüssigkeitsaufnahme ein Maximum im isoelektrischen Gebiet.

5. Mit der Änderung der Filtrationsfähigkeit und der der Flüssigkeitsaufnahme zeigt auch die Änderung des Sedimentvolumens einen Parallelismus. Sowohl die Filtrationsfähigkeit wie die Flüssigkeitsaufnahme ist um so größer, je größer und somit je lockerer das Sedimentvolumen ist.

6. Es wird aus diesen Versuchsergebnissen gefolgert, daß für die Filtrationsfähigkeit und für die Flüssigkeitsaufnahme von groben und schwach solvatisierten Systemen nur die durch die Haftfähigkeit der Teilchen bestimmte Porosität der Sedimentschicht maßgebend ist. Aus diesen Eigenschaften läßt sich also bei den groben und schwach solvatisierten Sedimenten auf die Dicke der Lyosphäre nicht schließen.

* * *

Die Untersuchungen wurden mit der Unterstützung der Széchenyi-Gesellschaft ausgeführt. Für die Erteilung der materiellen Hilfe sprechen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

Eine empirische Beziehung zwischen Löslichkeit schwach löslicher Elektrolyte und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Von J. E. Ricci und T. W. Davis.)*

(Kurzer Auszug von K. Hoffmann.)

Diese Arbeit ist hier insofern von besonderem Interesse, als sie zeigt, daß der Aktivitätskoeffizient der Sättigungskonzentrationen schwach löslicher Elektrolyte in Lösungsmitteln mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten annähernd konstant bleibt. Es sei daran erinnert, daß in einer Reihe von Arbeiten von Wo. Ostwald und Mitarbeitern gezeigt wurde, daß auch der Aktivitätskoeffizient verschiedenwertiger Elektrolyte bei der Koagulation von hydrophoben Kolloiden ebenfalls eine Konstante darstellt, wobei ganz ähnliche Schlußfolgerungen gezogen worden sind wie in der vorliegenden Arbeit. Aus diesem Grunde soll sie hier etwas ausführlicher besprochen werden, als es sonst üblich ist.

Nach der Born'schen Theorie über die gegenseitige Wirkung von Ionen und Lösungsmittel sollten die Sättigungskonzentrationen sich verhalten wie

$$\log c_2 = \log c_1 - K \cdot \frac{z_+ \cdot z_-}{2r} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right)$$

(c_1 und c_2 sind die Sättigungskonzentrationen in den Medien mit den DK D_1 und D_2; r der Ionenradius im Born'schen Sinne; z_+ und z_- die Ionenladungen.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Beziehung nur in seltenen Fällen die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt. Vielmehr haben die Verfasser bei einer Durchsicht des in der Literatur vorliegenden experimentellen Materials gefunden, daß der Gesamtaktivitätskoeffizient nach der Debye-Hückel'schen Theorie in überraschender Weise konstant bleibt (hier soll vom Einfluß des Ionenradius abgesehen werden).

$$\log f_{s\pm} = K_1 \cdot \frac{z_+ \cdot z_-}{D^{3/2}} \cdot \sqrt{(n_+ z_+^2 + n_- \cdot z_-^2) \cdot c}.$$

(Die Gleichung ist mit explizit eingehender DK in der hier üblichen Form gebracht. K_1 = Konstante.) Soll $f < f_{s\pm}$ bei variierender D konstant bleiben, so muß der Ausdruck $\sqrt{c} : D^{3/2}$ gleich bleiben; also c proportional mit D_3 verlaufen bzw. die Beziehung

$$\log c = \log c_0 + 3 (\log D - \log D_0)$$

eine gerade Linie ergeben.

Wir wollen an Hand nachstehender Beispiele uns davon überzeugen, inwieweit diese Beziehung Gültigkeit hat. Walden hatte schon vor einiger Zeit gefunden, daß Tetraäthylammoniumjodid in vielen Lösungsmitteln bei Sättigung zu 48 Proz. dissoziiert ist. La Mer und Goldmann haben dann festgestellt, daß der Wert von $-\log f_{s\pm}$ von Thalliumjodat bei Sättigung in Alkohol—Wasser-Gemischen praktisch konstant bleibt.

Weitere Beispiele sollen nun die gefundene Konstanz des Aktivitätskoeffizienten aufzeigen.

So ist nach Brönstedt und Williams der AK für das (Croceo)-Tetranitrodiaminacobaltiat und für

*) J. Amer. Soc. **62**, 407—413 (1940).

das entsprechende (Luteo)-Salz in Wasser und Wasser—Äther-Gemisch:

		Croceo-Salz	Luteo-Salz
H_2O	$D = 81{,}1$	$f_{s\pm}$ 0,981	$f_{s\pm}$ 0,916
H_2O + Äther	$D = 74{,}5$	$f_{s\pm}$ 0,981	$f_{s\pm}$ 0,907

und für das Croceo-Salz in Wasser—Alkohol-Gemischen ergibt sich:

H_2O + 0 Mol-Proz. Alk.	$D = 78{,}8$	$f_{s\pm} = 0{,}978$
H_2O + 20 Mol-Proz. Alk.	54,0	0,969
H_2O + 40 Mol-Proz. Alk.	41,4	0,969
H_2O + 60 Mol-Proz. Alk.	33,8	0,974

Die nächste Tabelle zeigt die AK für Silberazetat in reiner gesättigter Lösung bei 25°.

Lösungsmittel		Dielektrizitätsk.	$f_{\pm}$
Wasser		78,55	0,800
Alkohol	10 Proz.	72,9	0,797
	20 Proz.	67,1	0,803
	30 Proz.	61,2	0,802
Azeton	10 Proz.	73,0	0,804
	20 Proz.	67,0	0,805
	30 Proz.	61,0	0,798
Dioxan	10 Proz.	69,7	0,786
	20 Proz.	60,8	0,771

Sollte sich diese Konstanz des AK als allgemein gültige Tatsache herausstellen, so eröffnet sie die Möglichkeit, aus der bekannten Löslichkeit in einem Lösungsmittel die Löslichkeit in anderen vorauszuberechnen, nach der angegebenen Beziehung zwischen c_s und D.

Bariumjodatmonohydrat in Dioxan—Wasser-Gemischen bei 25°.

Proz. Dioxan in Wasser	$c_s \cdot 10^4$ beobachtet	$c_s \cdot 10^4$ berechnet	$c_s \cdot 10^4$ ber. nach Born	$\frac{c_s \text{ berechnet}}{c_s \text{ beobachtet}}$
0	8,145			
10	4,687	5,66	3,78	1,2
20	2,407	3,76	1,39	1,6
30	1,167	2,34	0,363	2,0
40	0,5198	1,33	0,054	2,6
50	0,2550	0,673	0,00324	2,6
60	0,1247	0,289	0,000035	2,3
70	0,0933	0,0926	0,0872	1,0
80	0,0170	0,0206	0,01518	1,2
90	0,0029	0,00295	0,03351	1,0
100	0,0000	0,00016	0,0959	

Die vorstehende Tabelle gibt eine Aufstellung für Bariumjodat in Dioxan—Wasser-Gemischen. Gleichzeitig sind in der Tabelle die nach der AK-Theorie und nach der Born'schen Theorie berechneten Sättigungskonzentrationen angegeben sowie in der letzten Spalte das Verhältnis von berechneter zu gefundener Konzentration.

In der Fig. 1 sind die Verhältnisse graphisch wiedergegeben, und zwar ist hier $\log c_s$ gegen $\log D$ eingetragen. Die Meßpunkte gleichen sich gut der nach der AK-Theorie berechneten geraden Linie an, während die Born'sche Theorie viel zu kleine Werte der Löslichkeit ergibt.

Salz	Lösungsmittel	Temp.	D-Bereich	Verhältnis Mittel	$\frac{c_s \text{ berechnet}}{c_s \text{ beobachtet}}$ Extrem
AgCl	Harnstoff	25	78,5— 95,1	0,7	0,6—0,8
AgCl	Glyzin	25	78,5—112,4	0,9	0,8—1,1
$AgC_2H_3O_2$	Äthanol	25	78,5— 49,8	1,2	1,1—1,4
$AgC_2H_3O_2$	Azeton	25	78,5— 61,0	1,2	1,1—1,5
$KClO_4$	Äthanol	14	82,5— 28,1	1,4	0,9—3,3
$KClO_4$	„	25	78,5— 24,3	1,9	0,9—4,5
$KClO_4$	„	40	73,1— 36,3	1,1	1,1—1,2
$RbClO_4$	„	25	78,5— 39,5	0,8	0,8—0,8
$RbClO_4$	„	40	73,1— 36,3	0,8	0,8—0,8
$CsClO_4$	„	25	78,5— 39,5	0,7	0,7—0,7
$CsClO_4$	„	40	73,1— 36,3	0,8	0,7—0,8
$TlJO_3$	„	25	78,5— 52,9	3,3	1,2—6,7
Croceo-Salz	„	25	78,5— 33,8	0,6	0,5—0,8
Croceo-Salz	Äther	18	81,1— 74,5	0,9	
$AgBrO_3$	i-Propanol	25	78,5— 25,4	1,9	1,6—2,1

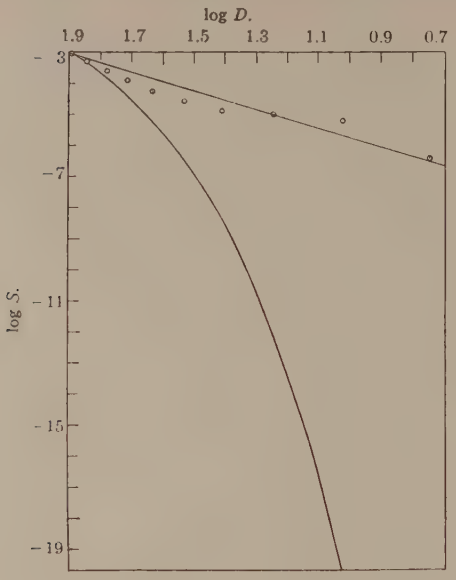


Fig. 1

In der Arbeit sind noch eine größere Anzahl von Beispielen gezeigt, bei denen durchweg eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten herrscht, und von denen nur noch eine einzige Tabelle herausgegriffen sei. In dieser ist die Löslichkeit einiger einwertiger Elektrolyte in den in der zweiten Spalte charakterisierten Lösungsmittelgemischen und das Verhältnis zwischen Theorie und Experiment, und zwar einmal als Mittelwert und das andere Mal durch die Extremwerte eingetragen. (Siehe letzte Tabelle von vorhergehender Seite.)

Diese AK-Werte stimmen allerdings nicht in allen Fällen, sondern es werden auch einige Ausnahmen gefunden; z. B. wird in Zuckerlösungen, in denen die DK mit zunehmender Konzentration abnimmt, die Löslichkeit des Croceo-Salzes zunehmend heraufgesetzt, anstatt abzunehmen.

Es ist natürlich, daß in solchen Fällen spezifische Wirkungen mehr chemischer Art vorliegen, so daß eine rein physikalische Erklärung nicht in sämtlichen Fällen genügend sein kann.

Trotzdem wird man sagen dürfen, daß der gefundene AK-Satz die Verhältnisse befriedigend wiedergibt und die Löslichkeit in beliebigen Medien zu berechnen gestattet. Nach allem stellt er hier dasselbe dar, wie die AK-Theorie für die Koagulation von Kolloiden, und es erscheint nicht unmöglich, daß einst beide Theorien auf die gleichen Grundvariablen zurückgeführt werden können.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Kondo, Y., und O. Toyama-Kyoto, Lab. of physic. Chem., **Hochtemperatur-Oxydation von Kohlenmonoxyd, katalysiert durch eine Quarzoberfläche.** (Rev. physic. Chem. Japan **13**, 166, 1939.)

Hinshelwood hatte (1933) eine Kettenreaktion in der Gasphase angenommen. Die neuen Befunde sprechen mehr dafür, daß der Prozeß, welcher die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, eine bimolekulare Reaktion des am Quarz adsorbierten CO und O_2 ist. Die hemmende Wirkung von Wasserdampf wird auf eine stärkere Adsorption an der Quarzwand zurückgeführt. Überschuß von CO wirkt im gleichen Sinne, aber schwächer. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Ryschkewitsch, E.-Frankfurt a. M., **Über die Rekristallisation der Tonerde.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 477, 1939.)

Der α-Korund hochgeglühter Tonerde ist blättchenförmig (im Gegensatz zu dem dreidimensionalen, der durch Pulvern aus dem Schmelzfluß gewonnen worden war, und mit dem H. v. Wartenberg, ebenda **21**, 20, 1940, arbeitet). Auf diese Blättchenform wird es zurückgeführt, daß sich die oberflächlichen Teilchen des in eine Gipsform gegossenen Schickers der Formwand parallel legen, und daß auch beim Strangziehen eine Orientierung wie in einem Metalldraht eintritt. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Weiser, H. B., und W. O. Milligan-Houston, Texas, Rice Inst., **Die Konstitution von kolloiden Systemen der Hydroxyde.** (Chem. Rev. **25**, 1, 1939.)

Hiernach sind die gelatinösen Niederschläge der Oxyde — im Gegensatz zu R. Willstätter (1924), O. Krause (1932) u. a. — keine polymerisierten Körner oder Kondensationsprodukte, die durch Wasserabgabe von hypothetischen „metallischen Hydroxyden" entstanden. Vielmehr werden die Röntgendiagramme so ausgelegt, daß es sich um Agglomerate von außerordentlich kleinen Kristallen von „Oxyden oder einfachen Hydraten (oder Hydroxyden)" handelt, welche größere Mengen Wasser durch Adsorption oder Kapillarkräfte festhalten. Vorhandenes Cl-Ion ist nicht in Werner'scher Komplexbindung, sondern ebenfalls adsorbiert. Für ein positives Aluminiumhydroxydsol aus amalgamiertem Aluminium wird angenommen:

Feste Phase: $[(x\gamma)\ Al_2O_3 \cdot H_2O \cdot y\ HCl \cdot z\ H_2O.$

Innere Ionenlage: $Al_m^{+++}\ H_n^{+}]$.

Diffuse äußere Ionenlage: $(3m + n + q)\ Cl^-, q Cl^-$.

R. E. Lg.

Kolthoff, J. M., und W. von Fischer-Univ. of Minnesota, **Studien über Altern von Niederschlägen. XXV.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 195, 1939.)

Beim Altern von $BaSO_4$-Kristallen gleichen sich die anfangs vorhanden gewesenen Gitterstörungen aus. Damit nimmt die Schnelligkeit des Auflösungsvermögens erheblich ab. Bei ganz frisch gebildeten Niederschlägen treten Störungen ein durch mitgefällte Verunreinigungen. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Richter, Cl.-Bonn, Physikal. Inst., **Quantitative spektrographische Si-Bestimmungen im Blut.** (Reichsarbeitsbl. **19** III, 141, 1939.)

Wurden wässerige Lösungen bekannten Si-Gehaltes auf die Elektrode gebracht, so stimmten die Spektralaufnahmen damit leidlich überein. Dagegen gaben Blutaufnahmen viel zu niedrige Werte. Dasselbe hatte Lundegardh (1934) bei Milchuntersuchungen gefunden. Ursache ist das auf der Ag-Elektrode eingetrocknete Bluthäutchen. Vielleicht handelt es sich um „eine adsorptive oder komplexe Bindung des Si (und auch Ga) an Blutteilchen". — Da nasse Veraschungen des Blutes nicht gelangen, ließ deshalb Frl. Richter eine trockene Veraschung (Alkaliaufschluß) des Blutes vorausgehen. Es erklären sich jetzt die niederen Werte anderer Autoren. R. E. Lg.

Winkel, A.-Berlin-Dahlem, **Teilchengrößenbestimmung an Stauben.** (Chem. Apparatur **26**, 265, 281, 1939.)

Allgemeine Übersicht über die möglichen Methoden. Die Siebanalyse ist brauchbar bis herab etwa zu 50 μ. Man bestimmt die kleinsten Teilchendurchmesser. Am übersichtlichsten wird die Darstellung des Analysenergebnisses durch graphische Darstellung des Differentialquotienten des durch die Kennlinie dargestellten Verhältnisses; man trägt also ein: Teilchendurchmesser gegen Häufigkeit der jeweiligen Teilchen. Die mikroskopische Ausmessung der Teilchengröße braucht nicht die gleichen Werte zu ergeben wie die Siebanalyse, weil man jetzt meist die größten Durchmesser erfaßt. Man kann Teile bis etwa 200 mμ ausmessen, mit dem Elektronenmikroskop sogar bis 20 mμ. — Neben diese direkten Methoden stellen sich die indirekten, bei denen die Geschwindigkeit der durch verschiedene Kräfte verursachten Bewegung der Teilchen ermittelt wird. Die Bewegungsgesetze sind bei anisodimensionalen Teilchen sehr verwickelt. Für die Sedimentationsgeschwindigkeit gilt die Formel von Stokes, im Falle turbulenter Strömung diejenige von Oseen. Die Sedimentation kann mikroskopisch in einer Küvette verfolgt und evtl. photographisch registriert werden. Für die makroskopische Beobachtung gibt es, im Falle der Sedimentation aus Flüssigkeiten, die verschiedensten Apparatetypen, die z. T. behandelt werden (Wiegner, Kelly, Harkort, Andreasen, Gonell). Die Ersetzung des Schwerefeldes durch Zentrifugalkraft hat Schlesinger (Kolloid-Z. **67**, 135, 1939) beschrieben. Auch das Schallfeld kann nach Hiedemann herangezogen werden. — Die Bestimmung des mittleren Teilchengewichts erfolgt bei gröberen Stauben gewichtsanalytisch, bei feinen nach Suspension in einer geeigneten Flüssigkeit durch Auszählen der Teilchenzahl im Spaltultramikroskop. Pr.

Martin, S. W.-Sayreville, N. J., **Teilchengrößenverteilung von Pigmentsuspensionen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 471, 1939.)

Bestimmung in einer becherförmigen Zentrifuge. — Zur Bestimmung der Disaggregation von Farbpigmenten, insbesondere TiO_2 in wässerigen und organischen Flüssigkeiten, bei Teilchengrößen $\geq 0{,}1\ \mu$, wird eine Laboratoriumszentrifuge verwendet mit eingesetzten kalibrierten Bechergläsern von 15 mm ⌀ und 35 mm Höhe. Die Zentrifuge läuft mit 1300 T/Min. bei 22,5 ± 1°. Die erforderlichen Umrechnungen für die Formel von Stokes werden beigebracht. Ebenso wird ein genaues Verfahren zur Herstellung der Dispersionen mitgeteilt. In diesem Fall arbeitet man bei 1400 T/Min. in Weithalsflaschen (mit Stopfen) von 59 mm ⌀ und 137,5 mm Höhe. — Bei der Teilchengrößenuntersuchung von in Wasser dispergiertem TiO_2 müssen 3 Bestimmungsmethoden herbeigezogen werden, die sich überschneiden: die Siebanalyse, die Sedimentation im Schwerefeld, z. B. im Apparat von Andreasen, und die Sedimentation in der Zentrifuge. Beim TiO_2-Pigment waren Teilchen $> 44\ \mu$ nicht vorhanden, so daß die Siebanalyse überhaupt nichts ergab. Zwischen 44 und 7 μ war nur eine Spur vorhanden. Der Hauptanteil (74 Proz.) lag zwischen 0,5 und 0,2 μ und war daher nur nach dem oben beschriebenen Verfahren zu ermitteln. Mit Hilfe dieses Verfahrens läßt sich auch die Brauchbarkeit von Netzmitteln bei wässerigen Suspensionen feststellen. Pr.

Seaber, W. M., **Die kommerzielle Bestimmung von Karotin und verwandten Pigmenten mit besonderer Berücksichtigung von getrocknetem Gras und anderem Blattmaterial.** Chemistry Ind. **59**, 133, 1940.)

Chromatographisches Verfahren unter Benutzung einer Mischung von 3 Proz. Azeton in Petroläther und Merk's Aluminiumoxyd als Adsorber. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Honey, J. C., **Die Geschichte der Diatomeenerde.** (Chemistry Ind. **59**, 129, 1940.)

Vorführung eines Filmes über die Entstehung der Diatomeenerde durch Sedimentation der SiO_2-Hüllen der kleinen Lebewesen, ihre natürliche Reinigung im Verlauf von Hunderten von Millionen Jahren, ihre Verwendung zur Filtrierung von Zucker, Öl usw. R. E. Lg.

King, A., und N. Stuart-London, Imp. Inst., **Untersuchungen über das Wachstum von Metallbäumen in Gelen. I. Die Morphologie des Bleibaums.** (J. chem. Soc. **1938**, 642.)

Die Angabe von Sackur (1904), wonach Pb aus essigsaurer, nicht aber aus salpetersaurer Lösung durch Sn als Bleibaum gefällt wird, gilt auch in einem Medium von gallertiger SiO_2. Eine besondere Form wird als Spiralform des Bleibaums beschrieben. [Die hierzu gehörenden Figuren 1 g, h, i, j machen den Eindruck, als hätten sich wellig verlaufende Möllhausen-Spalten — vgl. Kolloid-Z. **2**, 325, 1908 — in der SiO_2-Gallerte gebildet, die das Wachstum beeinflußten. Ref.] R. E. Lg.

Scrase, F. J., **Die elektrische Ladung der Regentropfen.** (Geophys. Mem. **1938**, Nr. 75.)

Etwa 75 Proz. sind positiv geladen. Die 25 Proz. negativen Tropfen haben aber durchschnittlich dreimal

so große Ladung, so daß der Regen kaum zur Aufladung der Erdoberfläche beiträgt.

Die Ladungen der einzelnen Regentropfen sind bei Schauern und Gewittern erheblich viel größer als bei Landregen. Bei Gewitter fallen Schneeflocken in eine unterkühlte Wasserwolke. Beim Tauen in einer tieferen und wärmeren Luftschicht zerspritzt das vorher entstandene Graupelkorn zu mehreren Regentropfen. Das wird zu deren Aufladung beitragen. R. E. Lg.

Findeisen, W.-Friedrichshafen, **Zur Frage der Regentropfenbildung in reinen Wasserwolken.** (Meteorolog. Z. **1939**, 265.)

Vergrößerung kann erfolgen durch Kondensation oder Koagulation. Fortgesetzte Kondensation an den Wolkentropfen ist nur bei Wolken in merklichem Maße zu erwarten, in denen aufsteigende Luftbewegung herrscht. Denn in diesen Quellwolken wird (im Gegensatz zu den Schichtwolken) durch feuchtadiabatische Temperaturerniedrigung genügend Wasserdampf für die Kondensation frei. In dichten Wolken (Sichtweite > 100 m) ergeben sich bei einer Vertikalgeschwindigkeit von 10 m/sec. nur Übersättigungen von 0,2 bis 0,5 Proz. Bei dünnen Wolken (1000 m Sicht) können allerdings 10 Proz. erreicht werden. Aber in Entwicklung befindliche Wolken sind immer dicht. Für Tropfen von 10^{-2} cm müßte eine Wachstumszeit von 2 Stunden angenommen werden.

Ebensoviel Schwierigkeiten macht es, eine Entstehung größerer Regentropfen durch Zusammenfließen von verschieden rasch fallenden Tropfen anzunehmen (Brown'sche Bewegung, atmosphärische Turbulenz oder hydro-dynamische und elektrische Anziehung kommen dafür überhaupt kaum in Betracht). Die Erfahrung zeigt, daß größere Tropfen sich viel seltener vereinigen, als man es nach den Berechnungen erwarten sollte. [Vielleicht ist auch zu beachten, daß Wassertropfen auf einer Wasseroberfläche eine Zeitlang schwimmen können. Ref.]

Das sind weitere Stützen für Findeisen's Ansicht, daß aus reinen Wasserwolken nur Sprühregen entsteht. Normale Regentropfen entstehen durch Schmelzen von Hagel oder Schneeflocken. — Die mit dem Eosinpapier (E. Niederdorfer, Meteorolog. Z. **1932**, 1) mögliche Unterscheidung zwischen beiden Wolkenarten kann dem Flieger anzeigen, ob oben Vereisungsgefahr herrscht. R. E. Lg.

Andrée, K.-Königsberg, **Rezente und fossile Sedimente. Erdgeschichte mit oder ohne Aktualitätslehre.** (Geol. Rundschau **29**, 147, 1938.)

Geschichtliche Zusammenfassung der Gründe, weshalb es berechtigt ist, aus den gegenwärtig zu beobachtenden Sedimentationen Schlüsse für die geologischen Vorzeiten zu ziehen. R. E. Lg.

Hoffmann, J.-Wien, **Über Aragonitröhren, schwarzen und blauen Sprudelstein.** (Schweiz. Min. Petr. Mitt. **19**, 287, 1939.)

Die Karlsbader Sprudelschale entstand durch Übergang der gelösten Bikarbonate der Erdalkalien und des Eisens der Quellwässer in die unlöslichen Karbonate. Die CO_2 konnte aus den Granithöhlen nur stoßweise (geysirartig) entweichen. Darauf wird die Bänderung zurückgeführt. [Dieser Deutung müßte wohl hinzugefügt werden, daß sich bei jedem Stoß eine Fe-reiche und eine Fe-arme Zone bildete. Ref.] Die Aragonitröhren sind „mineralisierte Schlünde", durch welche freiwerdende CO_2 herausgeschleudert wurde.

Schwarze Aragonitfärbungen werden durch Fe in der Ferro-Ferritform veranlaßt, konzentrische grau und blau gefärbte Ringsysteme durch Vivianit. Dieses Ferroferrihydrophosphat konnte sich durch die reduzierende Wirkung von Nadelholzstücken bilden, die vor längerer Zeit zur Verstopfung von unliebsamen Quellöffnungen eingeführt worden waren. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Mottram, J. C.-Northwood (England), **Die Wirkung von Benzpyren auf lebende Zellen.** (Chemistry Ind. **59**, 104, 1940.)

Nach Behandlung von Paramäzien mit sehr verdünnten Benzpyren-Lösungen zeigen sie eine ungewöhnliche Zellteilung, die sich für viele Generationen auch dann erhält, wenn das Benzpyren wieder beseitigt war. Das wird in Beziehung zum Karzinomproblem gebracht. R. E. Lg.

Astburg, W. T., **Proteine unter Röntgenstrahlen.** (Chemistry Ind. **59**, 129, 1940.)

Röntgenuntersuchungen an den kristallisierten Virusarten und am Protein-Nukleinsäure-Stoffwechsel der Chromosomen haben erkennen lassen, daß die Reproduktionsvorgänge im Lebenden eng verknüpft sind mit Reaktionen von Proteinen und Nukleinsäure. R. E. Lg.

Major, R. H., und M. Delp-Kansas City, School of Med., **Kutane Absorption von Insulin.** (Proc. Soc. exper. Med. **37**, 338, 1937.)

Sie ist sowohl beim Kaninchen wie beim menschlichen Diabetiker möglich, nachdem die Haut vorher mit Glyzerin eingerieben war. Aber diese Aufnahme ist sehr unregelmäßig. M. Burger hatte (1936) geglaubt, diese Aufnahme sei überhaupt nur möglich durch die kleinen Hautverletzungen, welche das vorhergehende Rasieren gebracht hätten. Diese sind aber für die Absorption nicht notwendig. R. E. Lg.

Kondo, K.-Kyoto, Fac. of Agric., **Studien über das Eialbumin der Tölpelkopf-Schildkröte.** (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **22**, 275, 1938.)

Der isoelektrische Punkt liegt bei p_H 5,7 bis 5,8 im Gegensatz zu p_H 4,89 beim Hühneralbumin.

Bei dieser Seeschildkröte, deren Eier im tropischen Küstensand ausgebrütet werden, tritt eine Gerinnung der wasserreichen (98 Proz.) Albuminlösung erst bei 73,5° ein, beim Huhn bei 63,5°. Dadurch sind die Eier vor Überhitzung geschützt. R. E. Lg.

Rowinski, P.-Turin, Ist. di Fisiol., **Über den Mechanismus der Reabsorption der Glukose in der Niere.** (Arch. Science biol. **25**, 1, 1939.)

Nach Cushny (1926) wird die Glukose durch die Glomeruli filtriert und durch die Tubuli rückresorbiert. — Letzteres ist an den P-Stoffwechsel gebunden, indem Phosphorrylierung stattfindet. R. E. Lg.

Manly, M. L., und S. R. Levy-Rochester, N. Y., Dep. Biochemistry, **Adsorptionsstudien an Schmelz, Dentin und Knochen.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 2588, 1939.)

Diesen gepulverten Geweben war mit 3 Proz. KOH in Äthylenglykol die organische Substanz entzogen worden. Radioaktives saures Na-Phosphat (p_H dicht unter 7) wird davon nach Art einer Adsorptionsisotherme aufgenommen. Das Adsorptionsvermögen von Dentin und Knochen ist fast das Gleiche und etwa 7mal größer als das des Schmelzes. R. E. Lg.

Kausche, G. A.-Dahlem, Biol. Reichsanst., **Über die Bildung von hexagonalen Viruskristallen aus Suspensionen des Tabakmosaikvirus in vitro.** (Naturwiss. **27**, 77, 1939.)

H. Purdy-Beale (1937) hatte durch Säuerung in einem bestimmten p_H-Bereich die hexagonalen Kristalle dieses Virus in Nadeln umwandeln können. Kausche gelingt auch das Umgekehrte: Preßsaft TM-kranker Tabakpflanzen wurde mit Tierkohle geklärt und hierzu das stark virushaltige Zentrifugensediment der Ammoniumsulfatlösung hinzugefügt. Man sieht unter dem Mikroskop das Heranwachsen der Hexagonalkristalle aus den büschelförmig zusammenlagernden Nadeln. Übersättigungserscheinungen werden hierfür verantwortlich gemacht.

Sowohl in der Zelle wie in vitro gelingt die Anfärbung mit Viktoriablau 4 R. Kausche glaubt aber, daß die Affinität des Virus zu bestimmten Farben abhängig ist von einer bestimmten Aggregationsform oder einer erst herbeizuführenden Zustandsänderung. R. E. Lg.

Heubner, W., und E. Schreiber-Berlin, Pharmakol. Inst., **Über die Durchlässigkeit der Zellmembran für Blausäure.** (Biochem. Z. **301**, 219, 1939.)

Bringt man Blutkörperchen, deren Blutfarbstoff in Methämoglobin umgewandelt ist, mit Blausäure zusammen, so schlägt die braune Farbe des Methämoglobins im Innern der Körperchen (also ohne Hämolyse) in die rote des Zyanmethämoglobins um. Die Blausäure durchdringt also leicht die Zellmembran, was O. Schmidt (Biochem. Z. **296**, 227, 1938) bestritten hatte. R. E. Lg.

Heubner, W., und E. Schreiber-Berlin, Pharmakol. Inst., **Versuche über Zellreizung an Fibroblastenkulturen. I—III.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 77, 98 u. 105, 1939.)

I. Sehr oft ist behauptet worden, daß durch „unterschwellige" Dosen zellschädigender Stoffe eine Steigerung der Neubildung von Zellen herbeigeführt werden könne. Eine Stimulation des Wachstums der Reinkulturen von Fibroblasten ließ sich jedoch durch g-Strophanthin in keinem Fall herbeiführen.

II. Im Gegensatz zu Hirashima (1934), Yamada (1936) und Nitta (1936) brachten auch sehr geringe Cu-Mengen keine Wachstumsförderung.

III. Histamin schädigt Fibroblasten erst oberhalb 0,1 Proz. Geringere Konzentrationen haben keinen Einfluß. — In einem Einzelfall wurde Wachstum von Fibroblasten auf einem an sich unzureichenden Nährboden dadurch erzielt, daß Bakterien den gleichen Nährboden besiedelten. R. E. Lg.

Soresina, C.-Mailand, **Untersuchungen über Kulturen in vitro von Sarkom mit Benzpyren.** (Tumori **25**, 644, 1939.)

Eine Nebenbeobachtung: Stückchen eines Rattensarkoms, die in reinem Hühnerplasma nicht zu wachsen vermögen, veranlassen gleichzeitig anwesende Hühnerembryonalzellen zu stärkerem Wachstum, besonders auf der ihnen zugewandten Seite. Normales Subkutangewebe der Ratte vermag das nicht. Wahrscheinlich sind Nukleinsäuren, die aus dem Sarkom frei werden (Rondoni), dafür verantwortlich zu machen. [Vgl. vorstehendes Referat.] R. E. Lg.

Hammerschmidt, J., **Über die Wirkungsweise des Prontosils.** (Z. Bakteriol. Abt. I **144**, 443, 1939.)

Streptokokken werden in eine Lösung von Nähragar hineingebracht und davon dem Versuchstier etwas subkutan injiziert. Der Agar erstarrt rasch zu einem Gallertklümpchen, das an der Stelle liegen bleibt. Einige der Tiere bleiben unbehandelt, die anderen bekommen Prontosil. Von Zeit zu Zeit wird der Agarknollen mit dem umgebenden Gewebe herauspräpariert, in Formalin fixiert, in Paraffin eingebettet und die Schnitte mit Lithionkarmin, dann nach Gram gefärbt. Die Bakterien heben sich tiefdunkelblau vom roten Grund ab. Der Leukozytenwall, der sich um den Agarknollen bildet, ist bei den mit Prontosil behandelten Tieren stärker. Er verhindert auch chemisch den Durchbruch der Streptokokken ins entferntere Gewebe, der bei den unbehandelten Tieren zu beobachten ist. Im Gegensatz zu letzteren findet bei den mit Prontosil behandelten auch Phagozytose statt. — Die von Levaditi vermutete Kapselbildung durch die Streptokokken bei den nicht mit Prontosil behandelten Tieren hat Hammerschmidt nicht nachweisen können. R. E. Lg.

Sanders, E.-Berlin, Pharmak. Inst., **Über die Wirkung von reinen Adrenalin- und Nebennierenextrakten per os und am isolierten Organ.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **188**, 657, 1938.)

Die Kolloide des Nebennierenextrakts scheinen das Adrenalin vor Zerstörung zu schützen. Denn die Wirksamkeit am isolierten Organ übertrifft die des reinen Adrenalins um das Doppelte. R. E. Lg.

Jung, F.-Berlin, Pharmakol. Inst., **Studien über Methämoglobinbildung. XIV.** — B. v. Issekutz jun., **Ebenso XV—XVII.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **192**, 464, 1938; **193**, 551, 567 u. 569, 1939.)

Das im Blut befindliche Methämoglobin wird nicht etwa in beträchtlichem Maße zu Derivaten kleinerer Molekülgröße abgebaut und dann ausgeführt, sondern wieder in den normalen Blutfarbstoff zurückverwandelt. R. E. Lg.

Jung, F.-Berlin, Pharmakol. Inst., **Löslichkeit und Reaktionsweise des Arsenwasserstoffs im Blut.** (Biochem. Z. **302**, 294, 1939.)

Durch Hämoglobin wird die Reaktion des Arsenwasserstoffs mit O_2 katalytisch beschleunigt. Das elementare Arsen tritt dabei in kolloider Form auf.

Die Löslichkeit des Arsenwasserstoffs ist im Vollblut, Blutkörperchenlösung, Serum, auch in Hühnereiweißlösung wesentlich größer als in Wasser. Dabei ist auch der Zustand der Proteine von Bedeutung. So bringt es schon einen Unterschied, wenn man den zum Entschäumen benutzten Oktylalkohol durch Amylalkohol ersetzt. R. E. Lg.

Ishikawa, T.-Sendai, **Über die Veränderungen des Bluteiweißes und dessen kolloidosmotischen Drucks beim Sauerstoffmangel im azidotischen und alkalotischen Zustand.** (Tohoku J. exp. Med. **36**, 443, 1939.)

Beim Kaninchen werden durch O_2-Mangel im azidotischen Zustand die Eiweißkörper des Blutes wenig verändert. Im alkalotischen Zustand findet dagegen Mobilisierung von osmotisch aktiven Eiweißkörpern ins Blut statt. R. E. Lg.

Ishikawa, T.-Sendai, **Über die Veränderungen des Bluteiweißes und dessen kolloidosmotischen Drucks bei rasch aufeinanderfolgender Luftdruckveränderung und -wiederherstellung.** (Tohoku J. exp. Med. **36**, 561, 1939.)

Zur Deutung der schwankenden Veränderungen ist ein Gegenspiel anzunehmen von Erhöhung der

Durchlässigkeit der Kapillarwände für Eiweißanteile einerseits und Mobilisierung von Albumin aus den Eiweißdepotorganen anderseits. R. E. Lg.

Ishikawa, T.-Sendai, **Studien über die Veränderungen des intermediären Kohlenhydratstoffwechsels und des Bluteiweißes bei Überdruckatmung.** (Tohoku J. exp. Med. **37**, 1, 1939.)

Das bei Kaninchen beobachtete Absinken des kolloidosmotischen Drucks hängt mit der Abnahme der Bluteiweiße zusammen. Da aber letztere sich stärker vermindern als ersterer, darf man vielleicht daran denken, daß das Eiweiß teilweise in niederem Molekulargewicht auftritt. R. E. Lg.

Takenouti, T.-Sendai, Med. Klin., **Veränderung der zirkulierenden Blutmenge durch Bluttransfusion und Infusion isotonischer Gummilösung bei normalen sowie entmilzten Kaninchen.** (Tohoku J. exp. Med. **37**, 517, 1940.)

Die Lehre, daß die Milz einen Teil der nach solchen Infusionen vorhandenen überschüssigen Blutmengen aufzunehmen vermag, wird gestützt durch die Feststellung, daß diese Regulationswirkung nach Entfernung der Milz ausbleibt. Bei Bluttransfusionen und bei Infusionen von Gummilösungen beim Menschen ist deshalb auf das Funktionsvermögen der Milz Rücksicht zu nehmen. R. E. Lg.

Arisz, W. H., und J. Oudman-Groningen, Lab. Plant Physiol., **Über den Einfluß der Aggregation auf den Transport von Asparagin und Koffein in den Tentakeln von Drosera capensis L.** (Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **40**, 431, 1937.)

Wiedergabe der sehr verschiedenen Auffassungen über die Vorgänge in dieser „fleischfressenden Pflanze". Aus Agargallerte wird Koffein auf dem Diffusionsweg aufgenommen. Der Weg führt über die Vakuolen. Beim Asparagin müssen noch andere Triebkräfte hinzukommen. Der Weg führt sehr wahrscheinlich durch das Zytoplasma. R. E. Lg.

Arisz, W. H., und P. J. S. van Dijk-Groningen, Lab. Plant Physiol., **Der Wert der plasmolytischen Methode für den Nachweis der aktiven Asparaginaufnahme durch Vallisneria-Blätter.** (Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **42**, 820, 1939.)

Der größte Teil des aufgenommenen Asparagins findet sich in freier Form im Zellsaft und ist nicht etwa durch Adsorption an kolloide Stoffe osmotisch inaktiviert.

Wahrscheinlich ist der Zwitterionzustand des dissoziierten Asparagins von Bedeutung für die aktive Resorption desselben.

Über die aktive Resorption von Salzen wird noch gestritten. Im Gegensatz zu denen, welche eine Resorption in undissoziierter Form annehmen, wird vermutet, daß eine elektrische Aufladung notwendig sei, wenn eine Energieleistung durch die Zelle durch Fernhalten von Sauerstoff ausgeschlossen ist.

Auch die Befunde von W. Stiles (1927) über die Exosmose von gelösten Stoffen werden hierdurch verständlich. R. E. Lg.

Mayer, K.-Prag, D. Univ., Chem. Lab., **Über die Stärkeverflüssigung.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 29, 1939.)

Man unterschied bisher die Spaltung in kleinere reduzierende Bruchstücke und die starke Viskositätsabnahme. Bei letzterer sollte ein Enzym (Dextrinogenamylase oder α-Amylase) große Bruchstücke: die Dextrine bilden.

E. Waldschmidt-Leitz hat mit Verf. (1936) ein Enzym (Amylophosphatase) nachgewiesen, das Verflüssigung ganz ohne Dextrinbildung herbeiführt. Es tritt Abspaltung von Phosphorsäure ein und die Blaufärbung durch Jod bleibt erhalten. Es werden also Bindungen gesprengt, welche die einzelnen Stärkeketten aneinander gebunden hatten.

Will man diese Art der Verflüssigung ganz allein haben, also die Verzuckerung auch bei Amylase-Einwirkung ganz ausschalten, so gelingt dieses durch Oxydation der endständigen Aldehydgruppen der Stärke durch Jod. Es handelt sich dabei nicht, wie es U. Olsson (1921) geglaubt hatte, um eine Vergiftung des Enzyms. E. R. Lg.

Heckel, G. P., C. C. Erickson, C. L. Ynile und R. E. Knutti-Rochester, N. Y., Univ. Dep. Pathol., **Blutplasma-Proteine, beeinflußt durch intravenöse Injektion von Gummiarabikum.** (J. exper. Med. **67**, 345, 1938.)

Nach intravenöser Injektion einer Lösung von Gummiarabikum beim Hunde vermindert sich der Gehalt des Blutes an Plasmaproteinen. Nach 10 bis 21 Tagen stellt sich die ursprüngliche Proteinkonzentration wieder ein. Der Gummi ist dann aus dem Blut geschwunden. — Durch aufeinanderfolgende Injektionen von Gummi kann der Proteingehalt des Blutes dauernd tief gehalten werden.

M. Andersch und R. B. Gibson (1934) haben gezeigt, daß die Leber für die Beseitigung des Gummis aus dem Körper verantwortlich zu machen ist. Da anderseits nach T. Addis (1935) die Leber der Spender der Plasmaproteine ist, scheint sich hier ein Wechselspiel zwischen Gummi und Proteinen abzuspielen, durch welches der kolloidosmotische Druck des Blutes geregelt wird.

In der Leber zeigen sich Schädigungen durch den Gummi: Schwellung von polygonalen Zellen. Schaumiges Aussehen durch Vorhandensein von kleinen Vakuolen im Zytoplasma. Auch in der Milz finden sich ähnliche Veränderungen. R. E. Lg.

Erickson, C. C., G. P. Heckel und R. E. Knutti-Rochester, N. Y., Dep. of Pathol., **Blutplasmaproteine, beeinflußt durch Leberschädigung, veranlaßt durch Tetrachlorkohlenstoff und Gummiarabikum.** (Amer. J. Pathol. **14**, 537, 1938.)

CCl_4 in kleinen Gaben per os bringt beim Hunde leichte Leberstörungen, die eine Verminderung der Plasmaproteine im Blut zur Folge haben. Gleichzeitige intravenöse Gaben von 6 bis 12 Proz. Gummiarabikum in Locke-Lösung schützt nicht gegen diese Leberstörung, sondern steigert sie noch etwas. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Riddell, A. R., und C. M. Jephcott-Toronto, **Studie eines tödlichen Falles von unkomplizierter Silikose.** (J. ind. Hyg. Toxicol. **20**, 366, 1938.)

6jähriges Arbeiten an Sandstrahlgebläse, wobei der Sand fast reine SiO_2 war. Tuberkulose fehlte vollkommen. Eine einzellige Lage von einkernigen Zellen bedeckte einen Teil der Alveolen und erschwerte wahrscheinlich den Gasaustausch. R. E. Lg.

Mayer, Fr.-Brüx, **Entflammungsversuche mit Braunkohlenstaubwolken.** (Braunkohle **39**, 31 u. 45, 1940.)

Die durch Sedimentations- und Siebanalyse durchgeführte Aufklärung über die Kornverteilung eines Flugstaubes ergab eine Häufung von 55 bis 65 Proz. in der Größenklasse 40 bis 60 μ. 10 bis 13 Proz. gibt es noch bei 60 bis 75 μ. Darunter und darüber (bis 600 μ) werden meist höchstens 5 Proz. erreicht.

Die Versuche ergaben, daß die Braunkohlenstaubwolken nicht explosionsartig, sondern verhältnismäßig langsam verbrennen. Selbst bei den stärksten Staubdichten wurden nur Flammengeschwindigkeiten bis zu 20 m/sec erreicht. 30 bis 35 m/sec wären aber für eine Explosion notwendig.

Wenn es trotzdem in einigen Gruben zu explosionsähnlichen Wirkungen gekommen ist, so war das durch die Enge des Raums bedingt. Die sich entwickelnden heißen Abgase drückten die Wände ein. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

De Boer, J. H., und J. D. Fast-Eindhoven, **Die Diffusion von Wasserstoff durch Eisen bei Zimmertemperatur.** (RecueilTrav.chim.Pays-Bas **58**,984,1939.)

Diese Diffusion wird vielfach in der Technik als störend empfunden. In welcher Form der Wasserstoff wandert, war noch strittig. Hier werden die Befunde von A. Güntherschulze (Z. Physik **111**, 657, 1939) erweitert: Auch gasförmige Wasserstoffatome werden leicht vom Eisen aufgenommen. Bei wässerigen H_3O^+-Ionen kommt es jedoch ohne weiteres nicht dazu.

Schlüsse aus der Druckabnahme in einem Eisengefäß sind deshalb nicht bindend, weil es auch zu einer Adsorption von H-Atomen an der Eisenoberfläche kommt. Die Diffusion wird folgendermaßen nachgewiesen: In einem mit H_2-Gas gefüllten Behälter wird durch einen glühenden Wolframdraht H_2 in H-Atome zerlegt. Letztere diffundieren durch das Eisen auch gegenüber einem außen befindlichen höheren H_2-Druck nach außen. Das Gefäß wird auf diese Weise evakuiert.

Bei jeder wässerigen Lösung von solchem p_H, daß beim Angriff des Eisens naszierender Wasserstoff entsteht, kommt es zu dessen Diffusion durch das Eisen. R. E. Lg.

Vernon, W. H. J., **Einige neue Untersuchungen über dünne Oxydfilme auf Metallen.** (Chemistry Ind. **59**, 87, 1940.)

Untersuchungen über die Dicke der in der Luft gebildeten Oxydfilme auf sehr reinem Eisen oder mildem Stahl werden durch Ablösen dieser Filme von der Unterlage möglich. Das gelingt mit einer Lösung von Jod in wasserfreiem Methylalkohol bei Abwesenheit von Luftsauerstoff. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Schwalbe, F. G., **Über das Brikettieren des Glasgemengsels.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 81, 1940.)

Die erheblichen Kosten müssen zwar zugegeben werden. In Amerika erfordern aber neue gewerbehygienische Vorschriften [auch wegen Silikose] solche Umbauten, daß die Kostenfrage für das Brikettieren kaum noch in Betracht kommt. Das Bindemittel hat sich nach der Zusammensetzung des Gemengsels zu richten. Vielfach wird Kalkhydrat benutzt. Aber man ist auf der Suche nach anderen billigen Bindemitteln. R. E. Lg.

d) Photographie.

Asloglou, E., **Studien über Selentonung.** (Brit. Photogr. **1938**, 599, 613, 629, 643 u. 662.)

Nach der Entfernung des Ag mit dem Farmer-Abschwächer erscheinen die mit Na-Selenosulfit getonten Bilder weniger rot als die mit Na-Selenosulfat getonten. In ersteren ist wahrscheinlich etwas Ag_2S gebildet worden, das dem Abschwächer widersteht.

Das nach der Entfernung des Ag zurückbleibende Bild aus kolloidem Se ist nicht ganz beständig. Unter dem Einfluß des Lichtes geht es von Rot in Dunkelbraun über. R. E. Lg.

Bodenstein, M.-Berlin, **Photochemische Sensibilisation.** (Naturwiss. **28**, 145, 1940.)

Da das vom Br-Ion im Licht abgespaltene Elektron nicht zu einem der nächsten Ag-Ionen geht, wird verhindert, daß das entstehende Ag-Atom (das viel weniger „echt" ist als das kompakte Ag), sich nicht wieder mit dem nachrückenden Br-Atom verbindet.

Auch die Wirkung der Vorkeime auf die Entladung des Ag-Ions wird auf dessen geringere Echtheit zurückgeführt. Durch die Anlagerung an vorhandene Ag- (oder Ag_2S-) Keime wird es echter.

Molekülzusammenschlüsse sind auch bei den — besonders für Ultrarot — sensibilisierenden Farbstoffen anzunehmen. Es ist hier wie bei der CO_2-Assimilation der Pflanzen: Die Assimilationseinheit besteht hier aus vielen Chlorophyllmolekülen. Ein Quant absorbierten Lichts würde nicht ausreichen, eine Molekel umzusetzen. Aus Scheibe's diesbezüglichen Feststellungen darf man erhoffen, daß auch noch Sensibilisierungen für noch längere Wellen gelingen werden. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Obermaier, H.-Freiburg i. Br., **Diluviale Fellbehandlung und Bekleidungsfragen.** (Forschg. Fortschritte **16**, 89, 1940.)

Funde aus der Bronze- und Eisenzeit, welche zeigen, daß damals schon Felle mit dem Hirn und Knochenmark von Tieren gegerbt wurden (Sämischgare). Das gleiche Verfahren findet man auch bei Eskimos und Indianern. In England hat man noch vor 100 Jahren das Helvetialleder mit Hilfe von Rinderhirn, Klauenfett und Knochenöl hergestellt, bis diese durch billigere Fette verdrängt wurden. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Crude Rubber Committee, Division of Rubber Chemistry, American Chemical Society; Gerke, R. H. — Passaic, N. J., als Vorsitzender, **Vorgeschlagene Verfahren zur Prüfung der Veränderlichkeit von normalem und konzentriertem Latex.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 593, 1939.)

Die Verfahren umfassen folgende Untersuchungen: Probenahme, gesamte Feststoffe, Trockenkautschukgehalt, Koagulat, Methylrottiter, p_H (mittels Glaselektrode), Viskosität und „yield point", Filmbildung, Gehalt an Cu und Mn, wasserlösliche Substanz, Azetonextrakt, mechanische Stabilität des Latex (in Vorbereitung). Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Schwertassek, K.-Reichenberg, **Eine einfache und rasch auszuführende Methode zur quantitativen Trennung von Kunstfasern aus Hydratzellulose und Fasern aus nativer Zellulose.** (Melliands Textilber. **20**, 757, 1939.)

Es gelingt eine restlose Entfernung der Zellwollfasern aus Fasergemischen Baumwolle—Zellwolle dann, wenn man das Fasergemisch einer quetschenden Behandlung in mit Natronlauge gequollenem Zustand unterwirft, unter der Voraussetzung, daß die Baumwollfasern gegenüber den Zellwollfasern in erheblicher Mehrheit vorhanden sind. Das Verfahren wird sehr genau beschrieben. Ueberreiter.

Schieber, W.-Schwarza, **Physikalische und chemische Prüfverfahren für Zellwolle.** (Angew. Chem. **52**, 561, 1939.)

Eingehende Besprechung der in Schwarza in Gemeinschaft mit Dolmetsch ausgeführten Prüfungsmethoden auf physikalischer, chemischer und mikroskopischer Basis. Die Knotenfestigkeit ist ein maßgebliches Kriterium. Die Kraftdehnungslinien liegen für Zellwolle zwischen Wolle und Baumwolle. Die elastische Dehnung ist bei Baumwolle und Zellwolle ähnlich und niedriger als bei Wolle. Baumwolle und Zellwolle, die geringere Knitterfestigkeit als Wolle besitzen, liegen im Elastizitätsgrad beide unterhalb der Wolle. Der Wirkungsgrad des elastischen Arbeitsvermögens ist bei beiden Naturfasern günstiger als bei Zellwolle. Es wird vor allem nötig sein, den Gebrauchswert der Zellwolle zu verbessern durch Erhöhung ihrer Elastizität und ihres Sprödigkeitswiderstandes. Je höher die Packungsdichte ist, die man aus dem Lösungsdiagramm nitrierter Zellwollen ermittelt, um so größer sind der Widerstand gegen Löslichkeit und die Naßfestigkeit. Reiß- und Zugfestigkeit steigen mit der Orientierung, da aber die Knotenfestigkeit fällt, darf die Orientierung einen optimalen Wert nicht überschreiten. Es wird notwendig sein, die Naßfestigkeit zu steigern, ohne übertrieben hohe Trockenfestigkeit. — Alkalilöslichkeit und Polymerisationsgrad sind einander umgekehrt proportional. Hochnaßfeste Zellwolle besitzt den Nachteil größerer Löslichkeit, was aus der Analyse der Kettenlängen- und Lösungsdiagramme hervorgeht. Hochpolymere Zellwollen haben die beste Waschfestigkeit und die geringste Laugenlöslichkeit. Die letztgenannte Prüfung ist von besonderer Bedeutung für die Beurteilung der Zellwolle. Daneben wird die Prüfung durch Nitrieren und Lösen in organischen Lösungsmitteln zu treten haben. Durch mehrfaches Waschen und Bleichen werden die Fasermoleküle abgebaut und die Löslichkeit nimmt zu. Auch Baumwolle leidet dabei stark. Baumwolle und hochpolymere Zellwolle haben aber viel größere Festigkeitsreserven als niedrigpolymere Zellwolle. Maschinenwäsche mit Bleichwaschmitteln ist gefährlich und splittert die Einzelfasern auf. Hochnaßfeste Zellwolle ist dabei viel empfindlicher als Spezialzellwolle (hochpolymer). Reibversuche ergeben ein ähnliches Bild. Pr.

Eisenhut-Berlin, **Neue Beurteilungen für Zellwolle.** Angew. Chem. **52**, 568 (1939).

Verf. kommt zu ganz ähnlichen Forderungen und Schlußfolgerungen wie W. Schieber. „Bei bestimmter Belastung möglichst hoher elastischer Anteil der Dehnung und gleichzeitig möglichst geringe plastische Verformung." Vor der Verarbeitung sind die Kraftdehnungsdiagramme aufzunehmen. Nur die Spezialzellwolle B kommt hierbei näher an die Baumwolle heran. — Beim chemischen Abbau scheint die Moleküllänge wesentlich zu sein; sie muß bei Baumwolle höher liegen als bei der besten Zellwolle. Die Verteilung der Polymerisationsgrade ist ein wesentliches Moment für die Bewertung der Zellwolle, obwohl sie nicht unbedingt mit den Festigkeitseigenschaften parallel gehen muß; Verfilzung des Gewebes kann das Prüfergebnis verschieben. Die Aufsplitterung der Faser durch die Behandlung im Gebrauch muß verfolgt werden. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Sadolin, E.-Kopenhagen, **Die Analyse synthetischer, Maleinsäure enthaltender Harze.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 608, 1939.)

Wenn Malein-Abietinsäure in synthetischen Harzen anwesend ist, so kann man nach einem neuen, im Original nachzusehenden Verfahren das in Benzol gelöste Harz verseifen und die frei werdende Maleinsäure mit Blei fällen. Der Niederschlag enthält nur etwa 60 Proz. der im Harz gegenwärtigen Maleinsäure. Der Niederschlag wird in einem Glasfilter 10 G 4 aufgefangen und nach Trocknen bei 80—90° gewogen. Kolophonium und Phenol-Formaldehydharze geben den Niederschlag nicht. Phthalsäureharze geben einen kristallinen Niederschlag mit Bleiazetat, während derjenige mit Maleinsäure gelartig ist. Leitet man die Verseifung nach der Vorschrift von Kappelmeier, so läßt sich die Phthalsäure vor Ausfällung der Maleinsäure mit Bleiazetat entfernen. Pr.

Rochow, T. G.-Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co., **Mikroskopie in der Harz-Industrie.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 629, 1939.)

Die wichtigsten Aufschlüsse bringen die Bestimmungen der Brechungsindizes, die sich bei den Natur- und Kunstharzen zwischen 1,47 und 1,67 bewegen. Beim Polystyrol schwanken sie je nach dem Polymerisationsgrad zwischen 1,60 und 1,67. Füllmittel wie Zellstoff, Bimsstein, Talkum lassen sich in der Kunstharzmasse leicht erkennen. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Staudt, E.-Deventer, **Vergleich zwischen der Empfindlichkeitsgrenze der mechanischen Teigprüfung und der Backprobe.** (VI. Congr. int. Techn. chim. Ind. agric. Budapest **1939**, 30.)

Auch diese Versuche mit absichtlich verschlechtertem Mehl verstärken das Verlangen eines Ersatzes der mehr gefühlsmäßigen Beurteilung des Teiges bei der Handprobe der Bäcker. Die Knetprobe im Farinographen zeigt weniger an als die Dehnungsprobe im Extensographen und im Komparator. R. E. Lg.

Steiner, G.-Karlsruhe, Kältetechn. Inst., **Untersuchungen über den Einfluß des Gefrierens auf das mechanische Verhalten des Rindermuskels.** (Arch. f. Hyg. **123**, 1, 1939.)

Das Zarterwerden des Fleisches durch das Gefrieren ist in der Hauptsache bedingt durch die Beschleunigung der normalen Reife. Nach F. F. Nord (1933) ist das ein enzymatischer Vorgang, bei dem die Kryolyse, d. h. die Veränderung der Teilchengröße der Kolloide, eine Rolle spielt. Die mechanische Wirkung des Gefrierens tritt demgegenüber zurück. R. E. Lg.

Eckstein, F.-Hamburg, Inst. Schiffs- u. Tropenkrankh., **Die Grundlagen der Bekämpfung der Stechmückenbrut durch oberflächenaktive Substanzen-** (Z. hygien. Zool. Schädlingsbek. **31**, 237, 1939.)

Für die Wirkungsweise dünner ölartiger Schichten auf der Wasseroberfläche gab es verschiedene Deutungsmöglichkeiten. Der alte Glaube an eine Hinderung des O_2-Zutritts zum Wasser scheint ganz verlassen zu sein. Bei der Verminderung der Oberflächenspannung wird das Haften der Larven und Puppen an der unteren Grenzfläche Luft—Wasser erschwert. Dabei ist zu bedenken, daß für reines Wasser die Larven unter-, die Puppen überkompensiert sind, daß die Oberflächenspannung also bei beiden entgegengesetzte biologische Bedeutung hat: Die Larven müssen Arbeit leisten, um an die Oberfläche zu gelangen, die Puppen, um die Oberfläche zu verlassen. — Takatsu (1918) glaubte, daß die innere Oberfläche der Atemröhren besondere Affinität für die Öle habe. Besonders Murray (1938) hat hierüber gearbeitet. Eckstein sucht nach den quantitativen Verhältnissen. Neben dieser gewissermaßen mechanisch bedingten Toxidität steht die Möglichkeit einer chemischen. Die ist aber wegen der Fische, Vieh und Pflanzen unerwünscht. Eckstein weist nach, daß man darauf verzichten kann. Denn eine dünne Lezithinschicht auf dem Wasser kann ebenfalls abtötend wirken.

Die Frage, ob eine monomolekulare Schicht auch in der Praxis genügen würde, ist noch nicht entschieden. In der Praxis verwendet man außerordentlich viel dickere Schichten. Bei zuerst abgesunkener Brut, die wieder hochsteigt und die Atemröhre in das Luftgebiet zu stecken versucht, füllen sich diese mit dem Öl, indem langsam die Luft verdrängt wird.

Sehr eindrucksvolle Abbildungen von mit Lykopodiumsporen eingestäubten Wasseroberflächen zeigen die Einwirkung einiger chemisch reiner und von Handelspräparaten, auch die Unwirksamkeit von Mischungen, wobei jede Komponente allein wirksam sein kann. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Jander, G., und H. Spandau-Greifswald, Chem. Inst., **Die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion.** (Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 325, 1939.)

Bei dem Dialysierverfahren nach Brintzinger (1931) mit Cellophan oder Cuprophan als Membran ergaben sich dann viel niedrigere Durchtrittswerte, als man nach der freien Diffusion erwarten sollte, wenn die Verfahren auf die großmolekularen Molybdate oder Wolframate angewandt wurden. Ursache ist der zu geringe mittlere Porendurchmesser (40 Å) des Cellophans. Bei Verwendung von Cella-Filtern mit einem mittleren Porendurchmesser von 1000 Å erhält man dagegen vergleichbare Werte. Es muß dabei aber der Flüssigkeitsspiegel innen und außen gleich hoch gehalten werden, damit keine Filtration hinzukommt. Die Cellamembran zeigt erst einige Tage nach dem Einspannen hinreichende Konstanz. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Korinek, J., **Zum Problem der Bakterienpopulation.** (Zbl. Bakteriol. Abt. II **100**, 16, 1939.)

Erhöhte Viskosität des Agar-Nährbodens veranlaßt größere Kolonien, auch dickere Agarschicht. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Eggert, J. W.-Berlin-Kladow, **Lassen sich Kunststoffe aus Eiweiß elastisch machen?** (Gelatine Leim Klebst. **7**, 171, 1939.)

Selbst das spröde Glas ist es, wenn es zu feinen Fäden gezogen ist. Das Bindegewebe verdankt seine Elastizität ebenfalls dieser Faserstruktur. Das erhält sich auch, wenn man Häute zu einem Brei zerkleinert und daraus künstliche Därme (für Wurst) schafft. Die Zwischenräume können mit Fetten ausgefüllt werden.

Kompakte Stoffe aus Eiweiß, Kasein, Gelatine können nicht durch Einlagerung von Fetten oder Ölen elastisch gemacht werden. Im Ursprungszustand ist Wasser das Mittel, was sie elastisch macht. Durch seine Wasserfesthaltung (Hygroskopizität) wirkt auch das Glyzerin. Da es leicht auswaschbar ist, hat es unter ungünstigen Umständen keine Dauerwirkung.

Manche Stoffe, welche eine Anlösewirkung auf die Eiweißstoffe haben, können etwas Elastizität bringen. Anorganische Säuren schalten wegen ihres allzu starken Angriffs aus. Einige organische, wie Salizylsäure, könnten in Betracht kommen. Einige andere Stoffe, wie $CaCl_2$, NH_4CNS, milchsaure Salze werden nur genannt, da der Verf. nicht ausführlich sein will. R. E. Lg.

Couzens, E. G., J. A. Hetherington und L. W. Turner, **Einfluß der Molekülgröße auf die Eigenschaften industrieller Thermo-Plastika.** (Chemistry Ind. **59**, 209, 1940.)

In homologen Reihen ist es zuweilen möglich, solche Beziehungen festzustellen und (bei besonderer Berücksichtigung der Eigenschaften der einzelnen Lösemittel) gewisse Schlüsse aus Staudinger's Viskositätsmessungen zu ziehen. Aber solche Folgerungen sind eng begrenzt, weil die Molekülgestalt im allgemeinen hierfür von größerer Bedeutung ist als das Molekulargewicht. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Von H. Staudinger. Dritte, neubearbeitete Auflage unter Mitarbeit von W. Kern. XVI und 157 Seiten. (Berlin 1939, Verlag J. Springer.) Preis brosch. RM 6.90.

Die bekannte Anleitung zur organischen qualitativen Analyse von H. Staudinger liegt in einer Neubearbeitung von W. Kern in der dritten Auflage vor. Die qualitative organische Analyse wird leider neben der präparativ-synthetischen Ausbildung und der Elementaranalyse noch in vielen Laboratorien zu wenig gepflegt, trotzdem gerade die Frage der Trennung und Identifizierung von Bestandteilen von Mischungen organischer Verbindungen ziemlich häufig an den Chemiker herantritt. In dieser Anleitung wurde erstmalig der Versuch unternommen, eine systematische Trennung eines Gemisches organischer Verbindungen auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften durchzuführen. Die zweite und die vorliegende dritte Auflage sind durch die inzwischen gesammelten Erfahrungen bereichert worden. Die ersten Abschnitte des Buches erläutern zunächst die Schwierigkeiten der qualitativen organischen Analyse und zeigen dann weiter die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften organischer Stammsubstanzen durch verschiedenartige Substitution. Sodann

werden die wichtigsten Grundsätze für die Trennungsmöglichkeiten betrachtet. Im speziellen Teile des Buches werden zunächst die verwendeten Reagenzien und die Arbeitsmethoden behandelt und sodann die verschiedenen Trennungen angeschlossen. Eine Anzahl von zusammenfassenden Tabellen bilden den Schluß. Diese Anleitung wird nicht nur für den Chemiker von Nutzen sein, der sich über die Trennung organischer Verbindungen unterrichten will, die hierfür erforderliche eingehendere Beschäftigung mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu trennenden Bestandteile wird zu einer Vertiefung der theoretischen und praktischen Kenntnisse beitragen. Möge daher diese neue Auflage neue Freunde und Anhänger finden und dazu verhelfen, daß die qualitative organische Analyse wie ihre anorganische Schwester zum Allgemeingut unseres Chemikernachwuchses werde. Max Boëtius (Dresden).

Inleiding tot de physische Chemie. De Kolloidchemie in het bizonder voor Biologen en Medici. Von Prof. Dr. H. R. Kruyt-Utrecht. 7. Aufl. 185 Seiten mit 63 Abbildungen. (Amsterdam 1940, Verlag von H. J. Paris.) Preis geh. 3.75 f., geb. 4.50 f.

Das Erscheinen der siebenten Auflage zeigt, welchen Anklang diese kurzgefaßte physikalische Chemie im Geburtsland von van 't Hoff gefunden hat. Dabei verbirgt Kruyt gar nicht, daß die Lehre des letzteren dem Biologen kaum Nutzen bringt, weil die in der Biologie in Betracht kommenden Lösungen gewöhnlich nicht verdünnt genug sind. Kruyt holt sonst nur wenige Beispiele aus Biologie und Medizin. Das zu behandelnde Gebiet, in dem auch die Kolloidchemie die ihr gebührende Rolle spielt, ist dafür zu groß. Die bekannten eigenen experimentellen und theoretischen Mitarbeiten auf diesem Gebiet ermöglichen es Kruyt, auch neuere Vorstellungen, wie z. B. die von den Koazervationen, seinem Leserkreis leicht verständlich zu machen.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Verhandlungen der zweiten Konferenz der internationalen Gesellschaft für biologische Rhythmusforschung. 243 Seiten. (Stockholm 1940, Aktiebolaget Fahlcrantz Boktryckeri.) Ohne Preisangabe.

Die Gesellschaft, welche 77 Mitglieder aus 15 Ländern hat, tagte im August 1939 in Utrecht. Es werden nicht nur endogene Rhythmen der Tier- und Pflanzenwelt behandelt, sondern auch solche, welche sekundär durch kosmische Einflüsse zustande kommen. Die Diskussionsbemerkungen zu den 17 Vorträgen sind lehrreich für die bei einem so jungen Wissenszweig noch bestehenden Meinungsverschiedenheiten. Beziehungen zur Kolloidlehre zeigen sich vorläufig nur im Vortrag von E. v. Philipsborn über die rhythmische Änderung der Klebrigkeit der Leukozyten. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von Dozent Dr. Hans Bode und Prof. Dr. Hans Ludwig. 3. Auflage. Mit einem Geleitwort von O. Diels. IX, 130 Seiten. (Wien 1940, Franz Deuticke.) Preis kart. RM 4.—.

Die Tatsache, daß bereits innerhalb kurzer Zeit eine dritte Auflage notwendig geworden ist, beweist die Brauchbarkeit dieses chemischen Praktikums für Mediziner. Es wird aber auch überall da mit wirklichem Nutzen zu verwenden sein, wo es darauf ankommt, an Hand praktischer Versuche eine Einführung in die Chemie zu geben. Die gut gewählten und anschaulich geschilderten und erläuterten Versuche sind durch sehr klare und nicht zu knapp gehaltene theoretische Abschnitte ergänzt. Auch die kolloiden Lösungen sind, wenn auch nur sehr kurz, gestreift.

Sehr erfreulich ist es, daß der organische Teil des Praktikums einen verhältnismäßig großen Raum einnimmt. Außerdem wird im Vorwort der Rat erteilt, bei Zeitmangel im Praktikum Kürzungen am anorganischen Teil vorzunehmen. H. Knöll (Jena).

Periodica Chimica. Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit den entsprechenden genormten Titelabkürzungen sowie Angaben über den Besitz in Bibliotheken Großdeutschlands. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von Dr. Maximilian Pflücke. VI, 208 Seiten. (Berlin 1940, Verlag Chemie G. m. b. H.) Preis geb. RM 15.—.

Das vorliegende Buch verdient wirklich größte Verbreitung. Es enthält nicht nur — wie der Haupttitel zunächst annehmen läßt — ein Verzeichnis chemischer Zeitschriften, sondern, da es alle im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften aufführt, auch die Hauptzeitschriften der Physik, Medizin und Biologie. Hierauf sei nachdrücklich hingewiesen. Das Buch wird dadurch auch besonders für den auf den Grenzgebieten arbeitenden Kolloidchemiker von Nutzen sein.

Das Verzeichnis enthält rund 3000 Zeitschriften, darunter 235 russische. Die Zeitschriften sind alphabetisch aufgeführt. Auf den genauen Titel folgen Titelabkürzungen, Verlag und Angaben über den Besitz in den Bibliotheken Deutschlands, was in vielen Fällen eine große Annehmlichkeit bedeutet. Zu den Titelabkürzungen sei bemerkt, daß sie so gewählt sind, daß auch ein dem betreffenden Gebiet Fernstehender sich auf Grund der Abkürzung den Gesamttitel ergänzen kann. Es ist mit dem Bearbeiter zu wünschen, daß sich diese Abkürzungen allgemein einbürgern, und daß die einzelnen Autoren die von ihnen bisher gebrauchten Abkürzungen an Hand der Periodica Chimica einmal überprüfen.

Allerdings mit einer Einschränkung; so wird es nicht zu empfehlen sein — und sich auch nicht durchsetzen — umfangreiche Abkürzungen da anzuwenden, wo es nicht notwendig ist. Ein Beispiel: man wird in einer bakteriologischen Zeitschrift nicht schreiben: *Z. Hyg. Infekt.-Krankh.*, sondern einfach: *Z. Hyg.*; statt: *Zbl. Bakteriol. Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I, Orig.* schreibt man: *Zbl. Bakter. I. Orig.*

H. Knöll (Jena).

Fortschritte der Photographie, Band II. Herausgegeben unter Mitwirkung zahlreicher Bearbeiter von E. Stenger und H. Staude. „Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, VI. Band." Begründet von Max Le Blanc, Leipzig, herausgegeben von Erich Stenger und Herbert Staude. XVI, 552 Seiten mit 287 Figuren. (Leipzig 1940, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis brosch. RM 44.—, geb. RM 46.—.

Der erste Band hat derart gute Aufnahme gefunden, daß es nahe lag, ihn durch diesen zweiten zu ergänzen. Namentlich die Farbenphotographie hat sich inzwischen erheblich vervollkommnet. Kurt Meyer berichtet über das Agfakolor-Neuverfahren, das Kodachrom- und Gasparkolor-Verfahren. Die beiden ersten benutzen die farbenbildenden Entwickler, welche E. Fischer schon 1911 angegeben hatte. Bei Agfa sind sie in den Bildschichten vorhanden, bei Kodak werden sie durch eine kontrollierte

Diffusion der Schicht nachträglich von außen zugetragen. Bei Agfa wird farbiges kolloides Silber als Lichthofschutzschicht und auch oben als Filterschicht benutzt.

In nahen Beziehungen zu kolloidchemischen Problemen stehen die Aufsätze von Helmut Frieser über Körnigkeit und Auflösungsvermögen sowie der von Hans Lapp über Nitro- und Azetylzellulose als Schichtträger. Sowohl hierin, wie auch in denen über Lichtquellen (M. Wolff), photographische Optik (K. Leistner), Entfernungsmesser (H. Sauer), Sensitometrie (H. Staude), Infrarotphotographie (W. Meidinger), Röntgenphotographie (W. Meidinger), Stereophotographie (H. Lüscher), Mikrophotographie (G. Stade) sind nicht Einzelreferate aneinandergereiht, sondern das Ganze ist zu einer Einheit verschmolzen. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.)

Die Teerölträukung von Buchenholz und die Faktoren, welche darauf Einfluß haben. Von Dr.-Ing. H. Broese van Groenou. 124 Seiten mit 32 Abbildungen. (Haag, Holl. 1940, Intern. Auskunftsstelle für Holzkonservierung.) Ohne Preisangabe.

Die in Holland übliche Bettung in Kies ist für Eisenbahnschwellen aus Eisen ungünstig. In der Hauptsache wird dort das Holz der Rotbuche nach Imprägnation mit Teeröl verwendet. In mancher Beziehung hat es Vorteile vor dem Eichenholz. Jedoch werden auch Nachteile (besonders nach unvollständiger Imprägnierung) nicht verschwiegen. Der Verf. erweist sich nicht nur in der botanischen Strukturlehre, sondern auch in der Kapillar- und Kolloidlehre als sehr gut bewandert. Das Schrifttumverzeichnis umfaßt 118 Nummern.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Patent-Teil.

Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, III.

Von Dr.-Ing. Bruno Waeser (Strausberg bei Berlin).

(Eingegangen am 3. März 1940)

Wenn den beiden vorangegangenen Berichten[1]) ein Schlußteil über die Jahre 1936 bis und mit Anfang 1940 folgen soll, so muß dabei vorausgeschickt werden, daß die Fülle der Veröffentlichungen — es handelt sich um viele Hundert — mehr als je zur straffsten Zusammenfassung und zur weisen Auswahl zwingt. Hauptwert ist wie bisher auf Wiedergabe praktisch bedeutsamer Befunde und auf Patente gelegt worden.

A. Pflanzenanalyse und Spurelemente[2]).

Ramage[3]) erläutert am Beispiel des Apfels, des indischen Gummibaums und der Paranuß die biologische Verteilung der Metallverbindungen in Pflanzensamen. In Tabellen von Lindeman[4]) sind Holzaschenanalysen ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, SO_4'', PO_4''', SiO_3'') von Birke, Eiche, Buche, Esche, Ahlkirsche, Linde, Ulme, Espe, Weide, Haselnuß, Kiefer, Fichte, Edeltanne, Eibe und Lärche zusammengestellt. Ballard[5]) veröffentlicht spektrographische Untersuchungen über die Verteilung der Elemente im Zuckerrohr. Magnesium, von Einfluß auf das Verhältnis[6]) zwischen Chlorophyllgehalt und Assimilation und in gewisser Beziehung mit Kalzium[7]) verknüpft, findet sich nach Daniel[8]) in 19 reifen Grassorten zu 0,156 Proz. und in 45 reifen Futterpflanzen zu 0,379 Proz. (sinkend mit fortschreitender Reife); das Verhältnis Ca:Mg liegt zwischen 1,10 und 5,46 bzw. für P_2O_5:Mg zwischen 0,09 und 2,42 bzw. endlich für N:Mg zwischen 2,09 und 22,06. Hinsichtlich des Bors[9]) sind vor allem die Untersuchungen von Bertrand[10]) mit de Waal und Silberstein zu nennen, die sich nicht allein auf die Borgehalte verschiedener Pflanzen (und elsässischer Kalisalze), sondern auch auf ihre Änderungen beziehen, die an dem gleichen Boden entstammenden Pflanzen zu beobachten sind. Die Schwankungen betragen 3—36,6 mg B je kg Trockensubstanz, und zwar zeigen die Gramineen geringe und die Leguminosen die höchsten Borwerte. Das Bor ist, wie Eaton und Blair[11]) gefunden haben, nicht gleichmäßig in den Pflanzen verteilt, sondern häuft sich beispielsweise am Rande der Zitronenblätter 30mal mehr an, als in den Mittelteilen; in den Blättern von Pfropfreisern wird die Borkonzentration durch die Wurzelstöcke bedingt, auf denen es ursprünglich gewachsen war. Weitere Beiträge beziehen sich auf die Wirkung von Bor bei Klee[12]) bzw. bei Herz- und Trockenfäule von Rüben[13]); Äpfel[14]) enthalten im Juni am meisten Bor. Über Mangan[15]) liegen ins-

[1]) Kolloid-Z. **90**, 251ff. (1940).

[2]) Boresch, Gehalte der Pflanzen an Mineralstoffen (Haag 1935) (aus Tabulae biologicae periodicae Bd. V).

[3]) Ramage, Nature, London **137**, 67 (1936).

[4]) Lindeman, Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **8**, 155 (1936).

[5]) Ballard, Bull. Amer. physic. Soc. **13**, 26 (1938); Physic. Rev. [2] **53**, 689 (1938).

[6]) Van Hille, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **40**, 792 (1937).

[7]) Giesecke, Forschungsdienst Sonderheft **8**, 133, 140 (1938).

[8]) Daniel, J. Amer. Soc. Agron. **27**, 922 (1935).

[9]) Bors, Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. **20**, 720 (1935); Sci. Progr. **32**, 58 (1937); Ber. Dtsch. bot. Ges. **56** (1. Gen.-Vers.-Heft 84 [1938]).

[10]) Bertrand, Ann. agronom. [N. S.] **6**, 537 (1936); **7**, 505 (1937); Ann. Inst. Pasteur **57**, 121 (1936); **60**, 215 (1938); **61**, 104 (1938); Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 875 (1936); **4**, 1147 (1937); C. R. Acad. Sci. **204**, 1019 (1937); **206**, 796 (1938); **209**, 136, 270 (1939).

[11]) Eaton und Blair, Plant Physiol. **16**, 411 (1935).

[12]) Dimitrijew, Flachs u. Hanf (russ.) **14**, 12 (1937).

[13]) Engels, Chemiker-Ztg. **62**, 165 (1938).

[14]) Johnson, de Long, Plant Physiol. **12**, 219 (1937).

[15]) Allgemeines vgl. Engels, Fußnote 13.

besondere Mitteilungen von Riou und Delorme[16]) (z. T. mit Hormisdas) vor, die sich auf seine Verteilung (gemeinsam mit Eisen) in Kiefern, sonstigen Koniferen (in den Nadeln zwischen 0,0255 und 0,0427 Proz.), Ahornen (die Blätter haben 0,01 bis 0,0235 Proz. Fe), Eschen, Ulmen bzw. anderen Laubbäumen der kanadischen Provinz Quebec beziehen. Nach Adamek[17]) ist der Mn-Gehalt in den Aschen von Fichtenhölzern je nach Art der veraschten Teile recht schwankend, jedoch unabhängig von Boden und Standort; das Mn ist an Phosphorsäuren gebunden oder liegt als organische Substanz vor. Veröffentlichungen von Schönleber[18]) und von Lundegårdh[19]) erstrecken sich auf Mn in Zellmembranen bzw. auf seine Katalysatorwirkung bei der Pflanzenatmung. Eisen[20]) findet sich in Blaualgen und praktisch allen höheren Pflanzen. Der Mangel an Kupfer[21]) führt insbesondere auf Moorböden zu den als Heidemoor- oder Urbarmachungskrankheit bekannten Erscheinungen. Reed[22]) hat über Beziehungen von Salzen des Kupfers und Zinks zur Blattstruktur gearbeitet. Castel und Bosc[23]) haben gefunden, daß Kupfer im Blattgewebe der Rebe nach Behandlung mit Kupfersulfat lokalisiert wird. Ter Meulen und Ravenswaag[24]) haben beobachtet, daß die Molybdängehalte in Blättern zwischen Mai und Oktober mit einer Ausnahme konstant bleiben oder sogar zunehmen; Bertrand[25]) findet in oberirdischen Organen von Blütenpflanzen 0,54 bis 4,5 mg Mo je kg Trockensubstanz.

Einen interessanten Beitrag über die Radiumgehalte von Pflanzen und Gewässern sowie über ihre jahreszeitlichen Schwankungen (IV = April, V = Mai, VI = Juni usw.) verdanken wir Brunowski und Kunaschewa[26]):

Oberflächen-Teichwasser
$V = 5 \cdot 10^{-15}$, $VI = 4{,}6 \cdot 10^{-14}$, $VII = 1{,}6 \cdot 10^{-14}$, $VIII = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$, $X = 2{,}4 \cdot 10^{-14}$ Proz. Ra

Schlammwasser (ungleiches Absetzen der kolloiden Komponente)
$IV = 3{,}9 \cdot 10^{-14}$, $VI = 4{,}3 \cdot 10^{-14}$, $VII = 4{,}1 \cdot 10^{-14}$, $VIII = 2{,}3 \cdot 10^{-14}$, $X = 4{,}8 \cdot 10^{-14}$ Proz. Ra

Verschiedene Lemna-Arten (Wasserlinsen)
VI = 4,28 bzw. 2,91 bzw 1,34 $\cdot 10^{-12}$, VII = 4,5 bzw. 2,34 bzw. 2,00 $\cdot 10^{-12}$, VIII = 4,1 bzw. 1,95 bzw. 1,75 $\cdot 10^{-12}$ Proz. Ra.

[16]) Riou und Delorme, C. R. Acad. Sci. **202**, 1811 (1936); **203**, 688 (1936); **205**, 743 (1937); **207**, 300, 1244 (1938); **208**, 1671 (1939).

[17]) Adamek, Papierfabrikant **35**, Techn. Teil, 230 (1937).

[18]) Schönleber, Protoplasma **27**, 599 (1937).

[19]) Lundegårdh, Planta **29**, 419 (1939).

[20]) Vouk, Mikrochemie Festschr. Hans Molisch 439 (1936); Leroux, Congr. Chim. ind. Nancy **18**, I, 300 (1938); Umschau Wiss. Techn. **43**, 1093 (1939).

[21]) Kupfer, Chemiker-Ztg. **62**, 165 (1938); Tidskr. norske Landbruk **45**, 34 (1938); Proc. Amer. Soc. Morticult. Sci. **36**, 705 (1939).

[22]) Reed, Amer. J. Bot. **26**, 29 (1939).

[23]) Castel und Bosc, C. R. Acad. Sci. **207**, 179 (1938).

[24]) Ter Meulen und Ravenswaag, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **38**, 7 (1935).

[25]) Bertrand, C. R. Acad. Sci. **208**, 2024 (1939).

[26]) Brunowski und Kunaschewa, Trav. Lab. biogeochim. Acad. Sci. USSR. **3**, 31 (1935).

Das Meeresplankton konzentriert das Radium im Verhältnis zum Meerwasser etwa um das 10fache. Auch in manchen Algen findet eine gewisse Anreicherung[27]) statt. Nishina und Nakayama[28]) haben über Aufnahme und Verlagerung von Natrium in der Pflanze gearbeitet.

Bertrand und Silberstein[29]) haben die Aufnahme von Schwefel, Phosphor und Stickstoff durch auf gleichem Boden gezogene Pflanzen näher verfolgt. Es besteht ein ausgesprochenes Selektionsvermögen, wobei weniger die Bodenzusammensetzung als vielmehr das physiologische Bedürfnis ausschlaggebend ist. Nach Frazer[30]) enthalten Koniferen, die unter dem Einflusse von Schornsteinen und Fabriken stehen mehrmals soviel Schwefel, als solche in schwefelarmer Atmosphäre. Auch die Blätter[31]) mancher Helianthusarten haben Schwefelgehalte. Nach Smith Brown und Miller[32]) steigen die P_2O_5-Werte von Korn und Stroh von Weizen bei Kohlensäurebegasung. Auch Rhodan[33]) findet sich in Pflanzen. Eine ganze Anzahl von Arbeiten bezieht sich auf Selen. Citrus und Reben nehmen trotz Anwendung selenhaltiger Schädlingsmittel nach Hoskins[34]) kaum Se auf. Perkins und King[35]) haben die Se-Wirkung (0—100 Teile $Na_2SeO_4 \cdot 10\ H_2O$ auf 1000 Teile) auf Weizen untersucht (bis 2,5 Teilen stimulierend, ab 6 Teilen dann hemmend). Eidmann[36]) berichtet über ein Selenverfahren zur Saatgutprüfung, während sich Olson[37]) und Moxon[38]) mit Rhian mit den Selengehalten in Getreidekörnern beschäftigen.

B. Bodenanalyse und Spurelemente.

Verbindungen von Se, Mo, Te sowie freie Alkalien sind nach Beath, Eppson und Gilbert[39]) pflanzenschädigende Bodenbestandteile. Hirai und Talkagi[40]) haben in 28 verschiedenen Böden u. a.

[27]) Wiesner, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **147**, 521 (1938).

[28]) Nishina und Nakayama, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 1635 (1938).

[29]) Bertrand und Silberstein, Ann. agronom. [N. S.] **6**, 183 (1936); Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 625 (1936); C. R. Acad. Sci. **201**, 1449 (1935); **202**, 261 (1936).

[30]) Frazer, Plant Physiol. **10**, 529 (1935).

[31]) Tiegs, Ber. Dtsch. bot. Ges. **56**, 26 (1938).

[32]) Smith, Brown und Miller, Proc. Iowa Acad. Sci. **44**, 79 (1937).

[33]) Rhodan, Süddtsch. Apoth.-Ztg. **79**, 256 (1939).

[34]) Hoskins, Science, New York [N. S.] **87**, 46 (1938).

[35]) Perkins und King, J. Amer. Soc. Agron. **30**, 664 (1938).

[36]) Eidmann, Forschungsdienst Sonder-Heft **11**, 249 (1938).

[37]) Olson, Proc. South Dakota Acad. Sci. **18**, 41 (1938).

[38]) Moxon mit Rhian, Proc. South Dakota Acad. Sci. **18**, 20 (1938); s. ferner C. R. Acad. Sci. **209**, 121 (1939).

[39]) Beath, Eppson und Gilbert, U. S. Dep. Agric. Off. exp. Stat. Wyoming Bull. **206** (1935).

[40]) Hirai und Talkagi, Bul. Sci. Fak. Terkultura, Kjušu Imp. Univ. Fukuoka, Japan **7**, 244 (1937).

Ba, Co, Cr, Cs, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V und Zn (und zwar am häufigsten Ba, Li, Sr, Ti, dann V) ermittelt.

Die Pflanzenwurzeln nehmen nach Höll[41]) Bleiverbindungen aus bleihaltiger Erde in praktisch nennenswerten Mengen nicht auf. An Gräsern, Erdfrüchten usw. haften jedoch äußerlich stets geringe Bleimengen. Für Magnesiumchlorid[42]) haben die meisten Böden ein hohes Absorptionsvermögen, wobei gleichzeitig die Wasserkapazität der Böden günstig beeinflußt wird. Kardos und Joffe[43]) kennzeichnen das Verhalten von komplexen Magnesium-, Kalzium-, Strontium- und Bariumsilikaten im Boden. Kling und Engels[44]) haben 73 Böden der Pfalz auf ihre Gehalte an Kalk und Magnesia[45]) untersucht; 40 Proz. der Böden wiesen nur Magnesia in Spuren und viele andere in durchaus unzureichenden Mengen bei wechselndem Kalk-Magnesia-Verhältnis auf. Tonerde[46]) und Kieselsäure sind im Boden vielfach mit Kolloiden verknüpft. Demolon[47]) und Bastisse berichten näher über einige kolloide Komplexverbindungen von Eisen und Aluminium mit P_2O_5, SiO_2 und Humussäuren (je nach den Bedingungen hochdispers oder flockig). Von den Fe^{III}-Komplexen sind nur die Fe^{III}-SiO_2-Komplexe pflanzenaufnahmefähig und wachstumfördernd. Das Fe^{III}-Hydrosol wird vornehmlich durch $CaCO_3$ leicht ausgeflockt, während es Tonkolloide energisch fixieren. Humuskolloide bedingen eine Ablagerung von unlöslichen Fe^{II}-Komplexen. Harmsen[48]) berichtet über biologische Eisenumsetzungen im Boden, Lutz[49]) über die Beziehungen zur Bodenbildung und Barbier[50]) über Eisenbestimmung in Böden, während Oudin[51]), Ignatieff[52]), Kliman[53]) und Toth[54]) in erster Linie das Verhalten der Fe^{II}-Verbindungen in den Vordergrund ihrer Betrachtungen stellen. Mangan[55]) findet sich, wenn auch teilweise in unzureichenden Mengen und Formen, in vielen Böden. Kidson[56]) hat am Beispiel neuseeländischer Böden nachgewiesen, daß sich in ihnen 0,3—380 Teile Kobalt (auf 1 Mill. Teile Erde) finden, und daß Schafe auf Böden mit 3—4 Teilen Co auf 1 Mill. Teile an Buschseuche erkranken, daß sie dagegen bei 11—30 Teilen Co auf 1 Mill. Teile gesund bleiben, wobei der Co-Gehalt der Böden eng mit ihrem Mg-Gehalt zusammenhängt. Hirai[57]) hat bei 61 untersuchten Böden nur 2 frei von Vanadin gefunden (höchster Wert 0,054 Proz., niedrigster 0,002 Proz., Mittel 0,018 Proz. V_2O_5). Nickel, das sich nach Porfirjew[58]) und Troitzkaja in Mengen von 2,13—13,89 mg/100 g geglühtem Boden findet, wirkt als Regulator für die pflanzlichen Oxydationsvorgänge. Die Chromgehalte einiger Serpentinböden betragen nach Pelišek[59]) durchschnittlich 0,1—0,321 Proz. Cr_2O_3. Über das Kupferbedürfnis küstenkranker, südaustralischer Kalkböden haben Riceman[60]) und Donald gearbeitet. Zink[61]) liegt nach Jones, Gall und Barnette[62]) wasserlöslich, austauschfähig und nicht austauschfähig im Boden vor. Der Austausch erfolgt vor allem mit Ca, wobei seine Kolloidform eine maßgebliche Rolle spielt. Superphosphat setzt die Löslichkeit von Zn herab, Mergel- und Moorböden neigen zur Festlegung unlöslichen Zinks. Titan[63]) kommt häufig vor. Nach Bobko und Matwejewa[64]) steigt der Borgehalt in wässerigen Bodenauszügen beim Übergang von feuchtem in trocknes Gebiet. Die Bestimmung erfolgt durch Abtreiben als Methylester[65]). Cook[66]) berichtet über B-Mangel in Michiganböden. Luchetti[67]) hat festgestellt, daß die Böden der Boraxzone von Larderello merkliche Mengen B enthalten (die dortigen Pflanzen sind relativ arm an B und borresistent), wobei der Keimgehalt der Böden umgekehrt dem B-Inhalt proportional ist; einige Bakterien sind ausgesprochen borliebend. Byers, Williams und Lakin[68]) haben gefunden, daß einerseits beim Vorhandensein sulfidischer Verbindungen im Muttergestein die Verfütterung von auf derartigen Böden gezogener Feldfrüchte zu Schäden Veranlassung geben kann, daß aber anderseits hohe Selengehalte im Boden nicht notwendigerweise hohe Selengehalte in den Pflanzen bedingen müssen. Hinsichtlich der Giftwirkung von Natriumselenat und Natriumselenit auf Hirse spielen die Bodenkolloide eine mitbestimmende Rolle[69]). Becking schildert

---

[41]) Höll, Dtsch. tierärztl. Wschr. **43**, 741 (1933).
[42]) Echevin, C. R. Acad. Sci. **200**, 1243 (1935).
[43]) Kardos und Joffe, Soil Sci. **45**, 293 (1938)
[44]) Kling und Engels, Ernährg. d. Pflanze **33**, 324 (1937).
[45]) Vgl. a. Perciabosco, Ann. Chim. applicata **28**, 106 (1938).
[46]) Mitt. Lab. Preuß. Geol. Landesanstalt Heft **21**, 22 (1935); C. R. Acad. Sci., USSR. **21** [N. S. 6], 126 (1938); Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **6**, 979 (1939).
[47]) Demolon und Bastisse, Ann. agronom. [N. S.] **8**, 6 (1938); Congr. Chim. ind. Nancy **18**, I, 154 (1938).
[48]) Harmsen, Chem. Weekbl. **35**, 495 (1938).
[49]) Lutz, Proc. Soil Sci. Soc America **1**, 43 (1937).
[50]) Barbier, Congr. Chim. ind. Nancy **18**, I, 255 (1938).
[51]) Oudin, Congr. Chim. ind. Nancy **18**, I, 134 (1938).
[52]) Ignatieff, Nature, London **143**, 562 (1939).
[53]) Kliman, Proc. Soil Sci. Soc. America **2**, 385 (1937).
[54]) Toth, Soil Sci. **48**, 385 (1939).
[55]) Soil Sci. **42**, 327 (1936); J. South-Eastern agric. Coll., Wye, Kent **42**, 146 (1938); Soil Sci. **46**, 33, 83 (1938).
[56]) Kidson, New Zealand J. Sci. Technol. **18**, 694 (1937); J. Soc. chem. Ind. **57**, 95 (1938).
[57]) Hirai, J. Sci. Soil Manure Japan **11**, 283 (1937).
[58]) Porfirjew und Troitzkaja, Wiss. Ber. Kasaner Staatsuniv. (russ.) **97**, 51 (1937).
[59]) Pelisek, Sborník československ. Akad. Zemědělské **14**, 150 (1939).
[60]) Riceman und Donald, J. Dep. Agric. South Australia **42**, 954 (1939).
[61]) Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 97 (1936).
[62]) Jones, Gall und Barnette, Univ. Florida Agric. Exp. Stat. Bull. **298** (1936).
[63]) Soil Sci. **46**, 41 (1938).
[64]) Bobko und Matwejewa, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.) **9**, 532 (1936).
[65]) Bertrand, Silberstein, C. R. Acad. Sci. **208**, 1453 (1939).
[66]) Cook, Proc. Soil Sci. Soc. America **2**, 375 (1937).
[67]) Luchetti, Ann. Fac. Agrar. R. Univ. Pisa [N. S.] **1**, 177, 196 (1938).
[68]) Byers, Williams und Lakin, U. S. Dep. Agric. Washington, Techn. Bull. Nr. 482 (1935); Ind. Engng. Chem. **28**, 912 (1936); **30**, 599 (1938).
[69]) Proc. Soil Sci. Soc. America **3**, 92 (1938).

den Kreislauf und die Bedeutung des Schwefels[70]). Natrium-Arsenit[71]) wirkt im Boden sterilisierend wie das Chlorat[72]). Hirai und Kanno[73]) haben in 27 Böden stets Arsen gefunden (8—51,3 Teile insgesamt in 1000 bzw. 0,03—3,36 in wasserlöslicher Form). Nach Herschler[74]) besitzen die Tonschieferböden des Mosel-Weinbau-Gebietes bei normalem Nährstoff- und Humuszustand ein sehr hohes Absorptionsvermögen für As und Cu. Auf einige der hier nur indirekt hergehörenden zahlreichen Veröffentlichungen über Bodenkolloide sei lediglich hingewiesen[75]). Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit des Bodens hat A. v. Nostitz[76]) angestellt.

C. Düngemittel und Spurelementwirkung[77]).

Die, ich möchte sagen, unerschöpfliche Fülle von Veröffentlichungen (es sind innerhalb der Berichtsjahre mehr als 300) macht es notwendig, nur die wichtigsten Richtlinien herauszuschälen und sich im übrigen auf eine kurze bibliographische Zusammenfassung zu beschränken. Neben einer Vielzahl[78]) von allgemeinen Arbeiten fällt ein Beitrag von Gaddum und Royers[79]) auf, die 64 Düngemittel spektrographisch untersuchten und darin 18 Spurelemente fanden; am häufigsten sind nachfolgende 13: Ba, Sr, Ni, Co, Mn, V, Ti, Ag, Sn, Zn, Pb, Cr und B; am reichsten sind die Phosphatdünger; die Kali- und anorganischen Stickstoffdünger zeigten die größte Einheitlichkeit, aber die relativ geringsten Anteile. Waddington[80]) empfiehlt folgende Nährlösung (1 gall. = 4,54 Liter; 1 pint = 0,473 Liter):

10 ccm A: 3,2 g Borsäure + 3,2 g $MnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ + 3,2 g $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ + 0,4 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ + 0,5 gall. Wasser,
20 ccm B: 0,8 g $FeCl_2$ + 1 pint. Wasser,
5 gall. Standardlösung: 5,9 g KH_2PO_4 + 20,1 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ + 10,7 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ + 1,8 g $(NH_4)_2SO_4$ + 5 gall. Wasser.

Nach Turk[81]) üben insbesondere $CuSO_4$, NaCl, $MnSO_4$, S, B, N, CaO, P und K_2O Einflüsse auf die Mikrobenaktivität in Komposterden aus.

Magnesium bildet den Übergang zwischen den pflanzlichen Hauptnährstoffen und den echten Spurelementen. Neben dem[82]) Antagonismus zwischen Kalzium und Magnesium sind es vor allem Fragen der Magnesiadüngung bzw. der Verwendung von Magnesiumsalzen, ihrer pflanzenphysiologischen Bedeutung und der Magnesium-Mangel-Erscheinungen, die Gegenstand vieler Arbeiten[83]) bilden. Popp, Contzen und Nieschlag[84]) haben beispielsweise gefunden, daß der Wirkungsgrad von $MgHPO_4$ nur 98,5 Proz. von dem das $CaHPO_4$ beträgt. Die Kalziumverbindungen[85]) in der Pflanze erscheinen u. a. mit dem N-Stoffwechsel verknüpft.

Eine Flut von Veröffentlichungen betrifft das Bor, dessen fast durweg günstige Einwirkung bei Herz- und Trockenfäule der Rüben sowie bei zahlreichen sonstigen Pflanzen durch z. T. sehr ausführliche Beiträge weiter erhärtet wird[86]). Bertrand[87])

---

[70]) Becking, Chem. Weekbl. **35**, 502 (1938).

[71]) Hilgardia **9**, 461 (1935); **10**, 399 (1936); **12**, 177, 203 (1939).

[72]) Hilgardia **9**, 461 (1935); **12**, 233 (1939).

[73]) Hirai und Kanno, J. Sci. Soil Manure, Japan **12**, 286 (1938).

[74]) Herschler, Wein u. Rebe **21**, 1 (1939).

[75]) Proc. Soil Sci. Soc. America **2**, 75 (1937); **3**, 94, 100 (1938); R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend., Cl. Sci. mat. natur. [3] **72**, 194 (1938/39); Soil Sci. **46**, 113 (1938); **47**, 455 (1939); **48**, 257, 273 (1939); Chemisat. soc. Agric. **8**, 52 (1939).

[76]) A. v. Nostitz, Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **12** (57), 1 (1939).

[77]) Löhnis, Plant development in the absence of boron (Wageningen 1937), 39 Seiten.

[78]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **1935**, Nr. 7, 34; Rep. sci. Inst. Fertilizers Insectofungicides III. Int. Congr. Soil-Sci. Oxford **1935**, 51; U. S. Dep. Agric. Off. exp. Stat. New York Mem. **174** (1935); Annu. Rev. Biochem. **4**, 519 (1935); **5**, 525 (1936); Sci. Agric. **17**, 148, 283 (1936); New Zealand J. Sci. Technol. **18**, 642 (1937); Congr. int. techn. chim. ind. agric. Scheveningue C. R. **5** I, 267, 477 (1937); Proc. Soil Sci. Soc. America **1**, 255 (1937); Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **4** (49), 327 (1937); **7** (52), 56 (1938); **9/10** (54/55), 552 (1938); Chem. Weekbl. **35**, 500 (1938); Chim. et Ind. (Sao Paulo) **5**, 229 (1938); Uprawa Roslin Nawozenie **8**, 87 (1938); Austral. chem. Inst. J. Proc. **5**, 417 (1938); Science, New York [N. S.] **88**, 222 (1938); J. Amer. Soc. Agron. **30**, 885 (1938); Forschungsdienst, Sonderheft **11**, 181 (1938); Amer. Fertilizer **90**, 5 (1939); Hadar **12**, 47 (1939); Ernährg. d. Pflanze **35**, 42 (1939); Sowjet Subtropics (russ.) **1939**, Nr. 9, 31; Landbouwkund. Tijdschr. **51**, 654 (1939); Contr. Boyce Thompson Inst. **10**, 257 (1939); Engrais **54**, 499 (1939); Canning Age **20**, 437 (1939); Superphosphat **12**, 141, 161 (1939); Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **58**, 249 (1939).

[79]) Gaddum und Royers, Univ. Florida Agric. Exp. Stat. Bull. **290** (1936).

[80]) Waddington, Discovery [N. S.] **2**, 399 (1939).

[81]) Turk, Soil Sci. **47**, 425 (1939).

[82]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **1935**, Nr. 3, 22; Nr. 7, 41; Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **45**, 296 (1936); Sborník československ. Akad. Zemědělské **12**, 62 (1937); Bull. Acad. Sci., USSR., Sér. biol. **1937**, 1023; Forschungsdienst, Sonderheft **8**, 133, 140 (1938); Amer. J. Bot. **26**, 339 (1939).

[83]) Landwirtsch. Versuchsstat. **124**, 129 (1936); Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **42**, 129 (1936); Chemiker-Ztg. **59**, 675 (1935); Chim. et Ind. **35**, 274, 533 (1936); Roczniki Nauk rolniczych i leśnych **37**, 307 (1936); New Zealand J. Sci. Technol. **17**, 775 (1936); Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 255 (1936); Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **1** (46), 175 (1936); **5** (50), 303 (1937); **9/10** (54/55), 321 (1938); Sci. Agric. **17**, 294 (1937); Congr. int. techn. chim. ind. agric. Schéveningue C. R. **5** I, 233 (1937); Agric. Gaz. New South Wales **48**, 556 (1937); Gaz. Cukrownicza **81** (44), 430 (1937); **82** (45), 57 (1938); Amer. Potato J. **15**, 4 (1938); Ernährg. d. Pflanze **34**, 145 (1938); Proc. Amer. Soc. horticult. Sci. **35**, 534 (1938); Ind. Engng. Chem. **30**, 651 (1938); Soil Sci. **48**, 59 (1939); Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insectofungizide (russ.) **1938**, Nr. 141, 201; J. Pomol. horticult. Sci. **17**, 150 (1939).

[84]) Popp, Contzen und Nieschlag, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **40**, 323 (1935).

[85]) Bot. Gaz. **98**, 725 (1937); Forschungsdienst **5**, 48 (1938).

[86]) Maatalousticteellinen Aikakauskirja **7**, 182 (1935); Ind. chimique **23**, 737, 813 (1936); **25**, 230 (1938); J. Amer. Soc. Agron. **28**, 824 (1936); **30**, 63

hat in fast farblosen elsässischen Kalisalzen 1—2 mg B/kg, in graueren oder röteren Salzen 2—6 mg B/kg und im Salzton 50—100 mg B/kg gefunden. Bobko[88]) hat z. T. in Gemeinschaft mit Ssyworotkin, Matveeva, Doubachova und Filippow an Versuchen zu Futterrüben, Lupinen, Hafer, Tabak usw. festgestellt, daß Bor die schädliche Wirkung von Kalküberschüssen zu beseitigen vermag und unter Abnahme der N- und Aschengehalte der Pflanzen zu Mehrerträgen führt. Bei physiologisch günstigem Einfluß auf Befruchtungsvorgänge und Bildung von Additionsprodukten mit Zucker sowie höheren Alkoholen wird die Aufnahme von Nitrat und Eisen begünstigt, diejenige von Ammoniak hingegen verzögert, wobei sich jedoch der Nitrifikationsverlauf als solcher verstärkt abspielt. Übermäßige Bodenkalkung legt Bor unausnutzbar fest. Als Beispiel für hemmende Wirkung des Bors führen Tokuoka und Morooka[89]) die Schädigungen an, die Reis schon bei Konzentrationen von 20 Promille hinsichtlich Pflanzenlänge, Bestockungszahl, Keim- wie Lebenskraft erleidet. Aus den Arbeiten von Scharrer, Schropp und Arenz[90]) sind u. a. Wasserkulturversuche zu Erbsen, Acker- und Sojabohnen mit Grundnährlösung und 0,5—1—2,5 bzw. 5 mg B (als H_3BO_3), 5—10 g SiO_2 (als Kieselsol R) sowie Hoaglund'scher A—Z-Lösung zu nennen. Die Borgaben in Höhe von 2,5 und 5 mg B zu Erbsen waren anscheinend zu hoch, da die Sproß- und Wurzelgewichte zurückgingen, während sie sich durch die SiO_2-Gaben sowie durch B + SiO_2 erhöhten. Bei Ackerbohnen ist das Borbedürfnis größer als bei der Erbse, aber geringer als bei der Sojabohne (bei letzterer Mehrerträge mit fast 50 Proz. im Sproß- und fast 100 Proz. im Wurzelgewicht). B und SiO_2 je für sich sowie beide gemeinsam steigern den prozentualen Chlorophyllgehalt in der Trockensubstanz deutlich. Die Kombination B + SiO_2 ist im allgemeinen der Verwendung der einzelnen Mittel überlegen. Untersucht man die Einflüsse verschiedener Wasserversorgung auf die B-Wirkung, dann findet man bei Rüben Zunahmen der absoluten Rüben- und Blatterträge bei wachsenden Wassergaben. Öl- und Gespinstpflanzen sind bei 0,5 mg B/Liter Nährlösung am gesündesten. Nach Storck[91]) vernichtet Bor die Fäulnisbakterien des Bodens, ist aber auf den anormalen Stoffwechsel, der sich bei der Herz- und Trockenfäule der Rüben auf alkalischen Böden zeigt, ohne Einfluß. Es war schon darauf hingewiesen worden, daß augenscheinlich enge Beziehungen zwischen Nitratstickstoff und B bestehen. Bei Mangel an ersterem kann es zu unerwünschten Borablagerungen in den Blättern kommen[92]); bei Gersten- und Haferkeimpflanzen[93]) bedeuten B-Gaben ein Geringerwerden des Nitratstoffwechsels und der Chlorophyllbildung; nach Verona[94]) begünstigen Borsäure und Borax die Nitrifikation des Ammonsulfats im Boden. Die Wirksamkeit von Nitragin wird durch B, Mo und Mn noch gesteigert[95]). Krügel, Dreyspring und Lotthammer[96]) haben festgestellt, daß bei Anwendung von Borsuperphosphat (5:95) noch bei 4 dz/ha eine etwa schädliche Anreicherung von B in den Rübenböden nicht zu befürchten ist. Eine Reihe von Arbeiten bezieht sich auf B- (und überhaupt) Spurelementwirkung in Chilesalpeter[97]).

Von der großen Bedeutung des Mangans[98]) war bereits häufig die Rede. An der Dörrfleckenkrankheit

(1938); Hilgardia **10**, 343 (1936); Nature, London **139**, 536 (1937); **140**, 1016 (1937); Flachs u. Hanf (russ.) **14**, 12 (1937); **15**, 22, 52 (1938); Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **6**, 57 (1937); **7**, 82, 55 (1938); **8**, 11, 20 (1939); Science, New York **86** [N. S.], 179 (1937); **90**, 36 (1939); Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. **87**, 679 (1937); Sci. Agric. **18**, 41 (1937); **18**, 738 (1938); Fertiliser, Feed, Stuffs Farm Suppl. J. **22**, 479 (1937); **23**, 579 (1938); **24**, 55 (1939); Plant Physiol. **11**, 765 (1937); Congr. chim. ind. Paris **17** II, 746 (1937); New Zealand J. Sci. Technol. **19**, 372 (1937); **19**, 541 (1938); **20**, 74 (1938); Proc. Annu. Meet. Washington State Horticult. Ass. **33**, 73, 87 (1937); C. R. Acad. Sci. **206**, 142 (1938); Ann. agronom. [N. S.] **8**, 174 (1938); Proc. Amer. Soc. Horticult. Sci. **35**, 165, 169 (1938); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 569 (1938); Z. chem. Ind. (russ.) **15**, 40 (1938); Forschungsdienst Sonderheft **7**, 160 (1938); Schweiz. landwirtsch. Mh. **16**, Nr. 6/7 (1938); J. Pomol. Horticult. Sci. **16**, 167 (1938); Neuheiten Techn. (russ.) **7**, 39 (1938); Agric. Prat. **102**, 877 (1938); Bull. Acad. Sci., USSR., Sér. chim. **1938**, 267; Tijdsschr. Plantenziekten **44**, 289 (1938); Commerc. Fertilizer **57**, 26 (1938); Proc. Soil Sci. Soc. America **3**, 205 (1938); Canning Trade **61**, 16 (1938); Amer. Fertilizer **89**, 5 (1938); **90**, 5 (1939); Chem. and Ind. (London) **57**, 741, 796 (1938); Kühn-Arch. **48**, 1 (1938/39); Phytopathol. Z. **12**, 1 (1939); Soil Sci. **47**, 33 (1939); **48**, 41 (1939); Z. Bot. **34**, 241 (1939); Sborník československ. Akad. Zemědělské **14**, 186 (1939); Landbouwkund. Tijdschr. **51**, 650 (1939). Vgl. ferner Fußnote 77.

[87]) Bertrand, C. R. Acad. Sci. **205**, 473 (1937); Ann. Inst. Pasteur **60**, 215 (1938).

[88]) Bobko, Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **1935**, Nr. 8, 17; Ann. agronom. [N. S.] **5**, 801 (1935); **6**, 691 (1936); Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **4** (49), 334 (1937).

[89]) Tokuoka u. Morooka, J. Sci. Soil Manure, Japan **10**, 189 (1936).

[90]) Scharrer, Schropp und Arenz, Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **1** (46), 370 (1936); **5** (50), 289 (1937); Forschungsdienst **6**, 564 (1938).

[91]) Storck, Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **1** (46), 185 (1936).

[92]) Forte, Elhiney, Calif. Citrograph **22**, 346 (1937).

[93]) Schmidt, Ber. Dtsch. bot. Ges. **55**, 356 (1937).

[94]) Verona, Boll. Sez. ital. Soc. internaz. Microbiol. **15**, 65 (1937).

[95]) Microbiol. (russ.) **6**, 877 (1937).

[96]) Krügel, Dreyspring und Lotthammer, Superphosphate **13**, 99 (1937); Forschungsdienst, Sonderheft **7**, 165 (1937).

[97]) Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **9/10** (54/55), 552, 580, 588, 611 (1938).

[98]) Soil Sci. **39**, 15 (1935); Amer. Fertilizer **83**, 5, 28 (1935); **87**, 8 (1937); J. Amer. Soc. Agron. **28**, 824 (1936); **29**, 385 (1937); Nature, London **139**, 71 (1937); **141**, 203 (1938); Ann. Bot. [N. S.] **1**, 207 (1937); Tijdschr. Plantenziekten **43**, 64 (1937); **45**, 106 (1939); Amer. Potato J. **14**, 37 (1937); Microbiol. (russ.) **6**, 329 (1937); Bul. Soc. Chim. România **18**, 177 (1936); Protoplasma **30**, 104 (1938); J. agric. Sci. **28**, 175 (1938); Chem. Weekbl. **35**, 500 (1938); Proc. Amer. Soc. Horticult. Sci. **35**, 762 (1938); Wiss. Nachr. Zuckerind. agronom. Ausg. (russ.) **15**, 145 (1938); Annu. Sofia Fac. Agronom. Sylvicult. Abt. I Agronom. **16**, 333 (1937/38); Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **8**, 55 (1939); Planta **30**, 129 (1939).

des Hafers, die durch alkalischen Boden begünstigt wird, hat Storck[99]) u. a. ermittelt, daß Mangan eine konservierende und Reiz-Wirkung ausübt. Die Aufnahme von Mangan (und Kupfer) durch Weizen aus künstlichen Nährlösungen steigt, wie Burström und Boratyński[100]) fanden, mit wachsendem p_H-Wert im Bereich 3,5—7. Dobrotworzewa[101]) hat den Einfluß studiert, den Manganschlämme (2—3 Zentner/ha) auf die Erträge an Zuckerrüben ausüben; Mn ist danach nur bei voller Mineraldüngung wirksam, wobei es die mikrobiologischen Bodenprozesse begünstigt und die Tätigkeit der ammonifizierenden und nitrifizierenden Bakterien aktiviert. Kaliumpermanganat zeigt sich in vielen Fällen den Mn^{II}-Salzen überlegen.

Dem Mangan pflanzenphysiologisch in mancher Beziehung ähnlich ist das Kupfer[102]). Giesecke und Lesch[103]) haben ermittelt, daß kupferhaltiges Kalkmehl (68,2 Proz. $CaCO_3$ + 0,58 Proz. Cu + 0,08 Proz. N), das beim Wölbling'schen Ammonsalzverfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Kupferschiefer als Laugenrückstand hinterbleibt auf Sandböden nicht schädigt, auf urbarmachungskranken Böden sogar günstig ist und in allen Fällen zu völlig gesicherten Ertragssteigerungen führt. Scharrer und Schropp[104]) studieren die Wirkung von Cu-Ionen auf Entwicklung und Zusammensetzung der Haferpflanze (1—25 mg Cu als Sulfat zu einem Gefäß mit 15 kg Erde). Der Körnerertrag wird zwar mit Ausnahme des Versuchs mit 7,5 mg Cu durchweg erhöht, erscheint jedoch nur bei 10 und 15 mg Cu genügend gesichert (bei 10 mg um 28 Proz. höher als ohne Cu). Der Strohertrag wird begünstigt, der Anteil an Körnern erster Sorte erniedrigt und das höchste Tausendkorngewicht bei 10 mg Cu erreicht. Der Beginn des Ährenschiebens und der Blüte setzt bei Volldüngung + 1 mg Cu zwei Tage später ein als bei höheren Cu-Dosen. Der Bestockungsfaktor zeigt sich nicht einheitlich beeinflußt. Die relativen Gehalte der Körner an K und P schwanken nur wenig, die an Ca und Mg sind bei Volldüngung allein am niedrigsten, die an Rohprotein ändern sich kaum. Der absolute Gesamtrohproteinertrag liegt bei 10 mg Cu um 27 Proz. über dem bei alleiniger Volldüngung und auch die prozentuale Ausnutzung von N, P und K ist dann am höchsten.

Das Zink[105]) übt nicht allein bei Fäulniserscheinungen sowie gegen die Blattfleckenkrankheit der Citrusarten, die Rosettenkrankheit der Hickorybäume oder die Chlorose von Mais bemerkenswerte Wirkungen aus, sondern ist nach van Schreven[106]) u. a. für Zuckerrüben und Kartoffeln direkt lebensnotwendig. Chandler[107]) führt aus, daß man Zink seit langem als für Pilze unentbehrlich erkannt habe, daß man jedoch erst neuerdings auf die Zinkmangelkrankheiten vor allem bei Obstbäumen aufmerksam geworden sei. Sie lassen sich durch Aufstreuen von $ZnSO_4$ auf den Boden, Einführen in den Stamm oder Verwendung als Spritzlösung bekämpfen. Mangelerscheinungen treten auch dort auf, wo zwar ausreichend Zink im Boden nachweisbar ist, wo es jedoch in ungeeigneter oder der Eigenart der Pflanzen nicht zusagender Form vorliegt. Auf Böden, auf denen Obstbäume unter Zinkmangel leiden, können beispielsweise Sonnenblumen üppig gedeihen. Auch Bodenmikroben müssen eine mitbestimmende Rolle spielen, da manchmal nach Sterilisierung Zinkmangelerscheinungen nicht mehr auftreten. Insgesamt wird eine katalytische Rolle des Zn angenommen.

Organische[108]) Aluminium-Verbindungen üben mit wachsenden Dosen steigende Giftwirkungen auf Keimlinge aus, können jedoch durch $Ca(OH)_2$ und in geringerem Grade auch durch $Ca(NO_3)_2$ als Antagonisten neutralisiert werden. Die Befunde von Scharrer und Schropp[109]), die durch zahlreiche sonstige Beobachtungen[110]) gestützt werden, besagen, daß 10^{-10} bis 100 mg Al als Sulfat Gerste, Weizen und Roggen meist schädigen, Hafer und Mais dagegen etwas fördern (Mais < Hafer < Roggen < Weizen < Gerste). Auch Helianthus zeigt nach geringen Gaben löslicher Al-Salze kleine Ertragssteigerungen.

---

[99]) Storck, Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **1** (46), 247 (1936).

[100]) Burström und Boratyński. Lantbruks-Högskolans Ann. **3**, 147 (1936); Roczniki Nauk rolniczych i leśnych **38**, 147 (1937).

[101]) Dobrotworzewa, Sugar (russ.) **15**, 30 (1937).

[102]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **4**, 45 (1935); **8**, 60 (1939); J. Amer. Soc. Agron. **28**, 284 (1936); **29**, 385, 809 (1937); Amer. Potato J. **14**, 37 (1937); Metall u. Erz **34**, 402 (1937); Z. Pflanzenkrankh. (Pflanzenpathol.) Pflanzenschutz **47**, 545 (1937); Landbruks-Högskolans Ann. **4**, 99 (1937); Amer. J. Bot. **24**, 640 (1937); Amer. Fertilizer **87**, 8 (1937); Chem. Weekbl. **35**, 500 (1938); Forschungsdienst, Sonderheft **7**, 149; **8**, 212 (1938); Landbouwkund. Tijdschrift **50**, 898 (1938); Non-ferrous metals (russ.) **12**, 81 (1937); Zbl. Bakteriol. Parasitenkunde, Infektionskrankh. Abt. II **100**, 99 (1939); Plant Physiol. **14**, 371 (1939); C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **23**, 37 (1939); J. Dep. Agric. Western Australia [2] **16**, 135 (1939).

[103]) Giesecke und Lesch, Landwirtsch. Versuchsstat. **125**, 229 (1936).

[104]) Scharrer und Schropp, Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **1** (46), 168 (1936).

[105]) Bull. New York State agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 650 (1934); Science, New York [N. S.] **82**, 249 (1935); J. agric. Res. **52**, 363 (1936); Soil Sci. **39**, 145 (1935); **41**, 329 (1936); Bot. Gaz. **98**, 651 (1936); J. Amer. Soc. Agron. **28**, 824 (1936); **29**, 385 (1937); Bul. Soc. Chim. România **18**, 177 (1936); Amer. Potato J. **14**, 37 (1937); Amer. Fertilizer **87**, 8 (1937); Hilgardia **11**, 35 (1937); Commonwealth Australia. Council. sci. ind. Res. J. **11**, 182 (1938); J. Dep. Agric. Victoria **36**, 409 (1938); J. Sci. Soil Manure, Japan **13**, 216 (1939).

[106]) van Schreven, Tijdschr. Plantenziekten **43**, 99 (1937).

[107]) Chandler, Bot. Gaz. **98**, 625 (1937).

[108]) Plant Physiol. **10**, 1 (1935) (s. a. **12**, 173, 1937).

[109]) Scharrer und Schropp, Z. Pflanzenernährung Düng. Bodenkunde **45**, 83 (1936).

[110]) J. agric. Res. **51**, 919 (1935); Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **6**, 92 (1937); Soil Sci. **45**, 189 (1938); C. R. Acad. Sci., USSR. **22** [N. S. **7**), 626, 630 (1939).

Daß das Eisen[111]) eine sehr bedeutsame Rolle spielt, wird nicht überraschen; da es jedoch in den meisten Fällen genügend reichlich und disponibel vorhanden ist, treten Eisenmangelerscheinungen praktisch seltener auf. Demidenko[112]) hat gefunden, daß Hafer und Sonnenblumen die größte Menge Eisen vor der Blüte assimilieren (anderenfalls fällt die Ernte geringer aus); in die Zeit der größten Eisenaufnahme fällt auch die größte Trockensubstanzproduktion; kolloides Eisen kann nicht aufgenommen werden, aber Fe^{II}- und Fe^{III}-Verbindungen sind gleichwertig. Nach Cohen[113]) genügt 0,1 Proz. Eisenflugstaubzusatz (Fe = 50,34 Proz., C = 11,53 Proz., Si = 10,83 Proz., CaO = 3,20 Proz., Al_2O_3 = 2,76 Proz., Mg = 0,672 Proz., P = 0,246 Proz.) zum Boden, um Ernteteigerungen bei Sonnenblumen, Wachsbohnen usw. zu erzielen. Für das Kobalt steht fest[114]), daß ein $CoCl_2$-Beidünger den Co-Gehalt an Futterpflanzen merklich ansteigen läßt, wobei etwaige Schäden durch Superphosphat abgewehrt werden können; Kalk setzt die Co-Aufnahme herab. Die Menge des in Böden enthaltenen ausnutzbaren Kobalts (und damit auch die in den Pflanzen) steht in ursächlichem Zusammenhange zur Buschseuche des Weideviehes[115]). Chromat[116]) vergrößert die Durchmesser der Zellkerne auf etwa das 1,5fache; die Gelbadrigkeit[117]) von Citrusbäumen deutet auf Chromüberschuß (Gelbfleckenkrankheit = Mn-Überschuß). Vanadin- und Molybdän-Dünger erhöhen auf leichten Böden die Azotobacter-Zahl sowie die Stickstoffbindung und fördern das Wachstum der Leguminosen[118]). An Aspergillus niger hat Steinberg[119]) gezeigt, daß NH'_4-, NO'_3- und organischer Stickstoff (Harnstoff, Asparagin) gleichwertig sind, jedoch ist die genaueste Einstellung der Spurelementkonzentration (Fe, Zn, Cu, Mn, Mo) wichtig. Der Säuregrad ist nicht so entscheidend. Mo ist unbedingt, und zwar bei (NO'_3) mehr als bei (NH'_4) notwendig; es wirkt aktivierend auf die Nitratreduktion; das gebildete Ammoniak dient zur Synthese von Aminosäuren und Proteinen. Zu Rotklee wirkt nach Dmitrijew[120]) Molybdän (5 und 10 mg Mo als H_2MoO_4/je kg Boden) und Bor (1 mg B als H_3BO_3/je kg Boden) zusammen am günstigsten.

Bei Silber[121]) (Nitrat und Sulfat) in Konzentrationen von 1:150000 überwiegt die stimulierende Wirkung (ähnlich verhalten sich Zn und Ca). Bleisulfat[122]) ist nicht so ausgesprochen toxisch, wie man denken müßte, und auch im Boden werden selbst relativ große Pb-Mengen so weitgehend festgelegt, daß Gerste dadurch kaum noch gehemmt wird[123]). Drobkow[124]) hat ermittelt, daß die radioaktiven Elemente (Uran, Radium, Thor und Aktinium) als notwendige Nährstoffe bei Wasserkulturen die Erträge fast verdoppeln können (10^{-11} g Ra/6 Liter Wasser); auch seltene Erden sind nach dem gleichen Autor günstig[125]).

Cäsium[126]) wird von Kartoffelpflanzen aufgenommen. Hurd-Karrer[127]) hat an den Beispielen des Rubidiums/Kaliums einerseits bzw. des Strontiums/Kalziums anderseits gezeigt, daß die Giftwirkung durch die jeweils antagonen Metalle aufgehoben wird. Ein wesentliches Nahrungselement (im vorliegenden Fall K bzw. Ca) verhindert also im Verhältnis seiner relativen Konzentration die Adsorption und damit die Giftwirkung eines toxischen Elements (Rb bzw. Sr) dann, wenn die chemische Ähnlichkeit beider groß genug ist, um die selektive Auswahl seitens der Pflanze auszuschließen. Scharrer und Schropp[128]) finden für $SrCl_2$ folgende Reihe der Empfindlichkeiten (von schwach bis stark): Weizen/Mais/Hafer/Gerste/Roggen/Erbsen (erstere beiden vielfach sogar gefördert). Die entsprechende Folge für Bariumchlorid lautet: Weizen/Hafer/Gerste/Roggen; auch die im allgemeinen giftigeren Ba-Salze können in den Sproß- und Wurzelgewichten Ertragssteigerungen bewirken. Ausgesprochene BaO-Böden sind dann unfruchtbar, wenn nicht alles Ba' als $BaSO_4$ vorliegt[129]). Das dabei erwähnte Thalliumsulfat[130]) ist sehr pflanzengiftig.

Das Verhalten des Selens, das auch in Phosphaten[131]) vorkommt, ist vielfach studiert worden[132]), wobei sich herausgestellt hat, daß geringe Mengen stimulierend wirken und notwendig sind, während größere Gaben Chlorose hervorrufen bzw. giftig sind (Aufhebung oder Milderung durch Schwefel). Tellur[133]) wirkt ähnlich giftig wie Selen. Für Schwefel[134]) ist nicht allein sein Antagonismus[135])

---

[111]) Praktika **11**, 362 (1936); Biochem. Z. **293**, 390 (1937); Angew. Bot. **20**, 238 (1938); Proc. Jowa Acad. Sci. **43**, 185 (1938); C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **21**, 30 (1938); Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **9/10** (54/55), 653 (1938).

[112]) C. R. Acad. Sci., USSR. [N. S.] **15**, 267

[112]) Demidenko, C. R. Acad. Sci., USSR. [N. S.] **15**, 267 (1937).

[113]) Cohen, Plant Physiol. **13**, 868 (1938).

[114]) Askew, Dixon, New Zealand J. Sci. Technol. **18**, 688 (1937).

[115]) New Zealand J. Sci. Technol. **18**, 655 (1937); New Zealand J. Agric. **57**, 206, 209, 211 (1938); Ann. Ann. appl. Biol. **25**, 671 (1938).

[116]) Z. wiss. Mikroskopie, mikroskop. Techn. **54**, 288 (1937).

[117]) Farm. South Africa **12**, 439 (1937).

[118]) Arch. Mikrobiol. **8**, 1, 13 (1937).

[119]) Steinberg, J. agric. Res. **55**, 891 (1937).

[120]) Dmitrijew, Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **7**, 80 (1938).

[121]) Skand. Arch. Physiol. **73**, 255 (1935).

[122]) Congr. int. techn. chim. ind. agric. Schéveningue C. R. **5** I, 267 (1937).

[123]) Soil Sci. **43**, 401 (1937).

[124]) Drobkow, C. R. Acad. Sci., USSR. [N. S.] **17**, 229 (1937).

[125]) Drobkow, C. R. Acad. Sci., USSR. [N. S.] **17**, 265 (1937).

[126]) Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **41**, 36 (1935).

[127]) Hurd-Karrer, J. Washington Acad. Sci. **27**, 351 (1937).

[128]) Scharrer und Schropp, Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **3** (48), 369 (1937).

[129]) Proc. Soil Sci. Soc. America **3**, 87 (1938).

[130]) Hilgardia **10**, 375 (1396).

[131]) J. agric. Res. **51**, 1071 (1935).

[132]) Amer. J. Bot. **23**, 471 (1936); **24**, 198, 720 (1937); **25**, 372, 380, 666 (1938); J. agric. Res. **54**, 601; **55**, 59 (1937); **57**, 1 (1938); J. Amer. pharmac. Ass. **26**, 394 (1937); Science, New York [N. S.] **87**, 70 (1938).

[133]) Amer. J. Bot. **24**, 198 (1937).

[134]) Ernährg. d. Pflanze **35**, 194 (1939).

[135]) J. agric. Res. **52**, 933 (1936); Ind. Engng. Chem. **29**, 591 (1937).

zu Selen bemerkenswert, sondern auch seine Einwirkung[136]) auf den kolloiden Teil das Ackerbodens, in dem Schwefelsäure bzw. daraus Sulfate und disperse Kolloide entstehen. Auf die für die praktische Düngung sehr wichtigen kennzeichnenden Unterschiede zwischen Sulfaten und Chloriden mag hier nur verwiesen[137]) sein (Cl'-feindlich sind z. B. Tomaten, Kartoffeln, Buschbohnen, Gurken, Rettich, Radieschen usw., Cl'-freundlich hingegen Sellerie und Spinat). Unter den Harogenen steht natürlich das Jod[138]) im Vordergrund; jedoch betreffen einige weitere Veröffentlichungen auch Brom[139]) und Fluor[140]).

Wie schon die bereits gewürdigte Arbeit von Scharrer und Schropp[141]) beweist, wirkt Kieselsäure für sich allein oder gemeinsam mit anderen Spurelementen häufig sehr günstig; indem sie das Wachstum allgemein fördert[142]) und den Mehltaubefall (bei Gramineen)[143]) unterbindet. Bei Wasserkulturen zu Reis mit KCl und Kolloidkieselsäure als Nährlösung verursacht SiO_2 nach Onodera und Kageshima[144]) insbesondere ein Ansteigen des Rohfettgehaltes im Reisstroh; die K_2O-Aufnahme ist von der SiO_2-Konzentration unabhängig. Den günstigen Befund (0,6—3 mg SiO_2 je Liter Kulturlösung) bestätigt Okawa u. a. auch für Gerste[145]).

Von gewissen Gesichtspunkten aus (Spurelemente der Asche, Kolloideigenschaften), ist man berechtigt, auch Kohle mit zu den Spurelementdüngern zu rechnen; die im allgemeinen günstige Wirkung einer solchen Beidüngung äußert sich u. a. in Belebung der Humusbildung sowie der mikrobiologischen Vorgänge, in Erleichterung der katalytischen Nitrifikation und in Erhöhung der Pufferwirkung durch Schaffung einer Kolloidstruktur[146]).

[136]) Ann. chim. applicata **28**, 244 (1938).

[137]) J. agric. chem. Soc., Japan **12**, 42 (1936); People Commissar. Heavy Ind. USSR. Trans. sci. Inst. Fertilizers Insectofungicides Nr. **136**, 90, 98 (1937); Forschungsdienst **6**, 164 (1938) und Sonderheft **7**, 175 (1938); Superphosphate **11**, 141 (1938); Bull. Acad. Sci., USSR., Sér. biol. **1938**, 477; Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B **8**, 324 (1938); Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **14** (59), 230 (1939); Chim. et Ind. **41**, 648 (1939).

[138]) Landwirtsch. Versuchsstat. **127**, 57 (1936); J. agric. Res. **53**, 789 (1936); Biochemical J. **295**, 302 (1938); Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **9/10** (54/55), 580, 588 (1938); Science, New York **89**, 434 (1939).

[139]) Canad. J. Res. **15B**, 132 (1936); Biochem. Z. **291**, 81 (1937).

[140]) Bul. Soc. Chim. România **18**, 177 (1936); Biochem. Z. **295**, 302 (1938); Angew. Bot. **19**, 172 (1937).

[141]) Scharrer und Schropp, Fußnote 90: Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **1** (46), 370 (1936).

[142]) Soil Sci. **45**, 189 (1938); J. Sci. Soil Manure, Japan **11**, 549 (1937).

[143]) Pflanzenbau **13**, 362 (1937).

[144]) Onodera und Kageshima, J. Sci. Soil Manure, Japan **10**, 333 (1936).

[145]) Okawa, J. Sci. Soil Manure, Japan **11**, 36 (1937).

[146]) Bol. Inst. Invest. Agronóm. **2** (1935); People Comissar. Heavy Ind. USSR. Trans. sci. Inst. Fertilizers Insectofungicides Nr. **127**, 7 (1936); Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **8**, Nr. 6, 71; Nr. 8, 65 (1939); Ann. Fac. Agrar. R. Univ. Pisa [N. S.] **1**, 374, 383 (1938).

D. Patente.

Es sei zunächst einer Gruppe von Patenten kurz gedacht, die von der Bayer. Stickstoff-Werke A. G. und Mitarbeitern sowie der Humus Deutsche Bodenkultur G. m. b. H. herrührt. Die Patente laufen im wesentlichen darauf hinaus, rezente und fossile Pflanzenkörper in Gegenwart von Ammoniak (Zusatz von Kalifeldspat, Leuzit, Rohphosphat usw.) einer Druckoxydation zu unterwerfen[147]) oder Torf, Braunkohle od. dgl. mit Harnstoff und Ammoniak durch $KMnO_4$, H_2O_2, Perborat usw. aufzuschließen[148]).

Dietz und Novotny (Österr. P. 145493/1934) setzen den üblichen Düngern Ammon-, Magnesium-, Mangan- oder Bariumborat oder Borphosphat in fester oder gelöster Form zu (auf normalen Böden 1—2, auf kranken 5—10 Proz.); man kann auch ein Gemisch aus Rohphosphat und Borverbindungen gemeinsam sauer oder alkalisch aufschließen. Gramiccia (Ital. P. 285896/1929) gewinnt ein den Pflanzenwuchs förderndes Mittel aus gepulverten Eisenerzen mit Gehalten an As, Ag, Au und S (Eisenarsenite, Pyrite od. dgl.) im Gemisch mit sonstigen Düngern. Nach Peter (USA. P. 2059599/1933) besteht ein, erhebliche Ertragssteigerungen nach sich ziehendes Bodenverbesserungsmittel aus feinstgemahlener Kohle (40—70-Maschensieb), die bei 150—205° geröstet wird; im USA.-P. 2059600/1933 empfiehlt der gleiche Erfinder Kannelkohle, Anthrazit, Lignit usw. mit feingemahlenem Steinsalz zu rösten (150—205°). Herczog (Ung. P. 115412/1936) mischt feine Braunkohle ($p_H = 6$ oder weniger) mit geschlämmtem Mergel oder Kalkstein ($p_H = 7{,}3$ oder mehr); bei kalkarmem Boden kann man auch CaO verwenden. Oetling (USA. P. 2065241/1934, Brit. P. 490030/1937) redet der Düngung mit natürlicher, feingemahlener Kieselsäure (besonders aus dem Tertiär stammend), von der wenigstens 40—60 Proz. durch ein Sieb mit 10000 Maschen/qcm gehen, das Wort; Eisen- und Mangansalze können hinzugefügt werden; die Bildung von Duft- und Aromastoffen in der Pflanze wird durch die SiO_2 stark begünstigt.

Die Co. Belge des Fertilisants (Belg. P. 409499/1935) kocht pflanzliche Stoffe mit alkalischer Lauge, dampft zur Trockne oder fügt Torf, Humuserde od. dgl. hinzu. Ein Vorschlag von Antrim (USA. P. 2067589/1935) bezieht sich auf Düngestifte aus nicht harzigem Holz mit Vertiefungen für Lösungen aus Düngesalzen und radioaktiven Stoffen (Mesothorium), die von pflanzenschädlichen Verunreinigungen frei sind; die angespitzten Stifte werden in der Nähe der Pflanzen in den Boden getrieben. Caldarone und Russo (Ital. P. 329800/1935) lösen buttersauren Kalk, Gips, $CuSO_4$ und Stallmist in Wasser und verregnen die Flüssigkeit zu verschiedenen Zeiten. Die N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.[149]) (Ind. P. 22370/

[147]) DRP. 507320/1929, 527313/1929, 538768/1929, 545923—545924/1930.

[148]) DRP. 525846/1927.

[149]) Vgl. a. Rooseboom, Congr. int. techn. chim. ind. agric. Schéveningue C. R. **5** I, 246 (1937); nach Ind. Pat. 23125/1936 kann man das Beregnungswasser auch mit Metaphosphat oder Metaphosphorsäure behandeln.

1935) fügt dem Verregnungswasser Ammoniak hinzu, um die Versäuerung im Boden zu unterbinden; bei nicht saurem Wasser sind etwa 300 Teile NH_3/1000000 Teile Wasser nötig, bei saurem entsprechend mehr und bei solchem mit etwa 445 Teilen Bikarbonat/1000000 Teile Wasser rund 70 Teile NH_3/1000000 Teile Wasser. Wansart (Österr. P. 148692/1934) bringt Superphosphat mit Kalk und bis zu 10 Proz. eines sehr wenig löslichen Adsorptionsmittels innig zusammen, wodurch die rasche und schädliche Umsetzung zwischen $CaH_4(PO_4)_2$ und Kalk nach dem Ausstreuen verhindert wird.

Die I. G. (Franz. P. 810165/1936) mischt Rohphosphat-Mehl mit geringen Mengen Bormineralien und schließt nunmehr mit H_2SO_4, HNO_3 usw. auf, oder sie pudert freie Säure enthaltende Nitrophosphate mit feingemahlenen Bormineralien ein; erhalten wird ein Dünger mit löslicher Phosphor- und Borsäure, der insbesondere zur Bekämpfung der Rübenfäule dient. Marsico (USA. P. 2095366/1935) empfiehlt ein Gemisch aus 40 Proz. Humus, 35 Proz. Knochenmehl, 20 Proz. Blutmehl und 5 Proz. $CuSO_4$. Die Freeport Sulphur Co (Claiborne, Peterson: USA. P. 2097446/1935) mischt u. U. auf 1000° vorerhitztes Rohphosphatmehl mit 10—50 Proz. Schwefelschmelze und erhitzt auf 160—260°. Die Tennessee Valley Authority (Mac Intire: USA. P. 2093460—461/1935) stellt Manganphosphat in den Mittelpunkt ihrer Arbeiten. Sie mischt entweder Rohphosphatmehl und feingemahlenen Rhodochrosit (84,3 Proz. $MnCO_3$ + 8,91 Proz. $MgCO_3$ + 3,57 Proz. $CaCO_3$ + 2,06 Proz. Fe_2O_3, Al_2O_3 + 0,65 Proz. SiO_2) mit 75—90proz. Phosphorsäure und trocknet bei 50—100° [$CaH_4(PO_4)_2$ + $MnH_4(PO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$], oder sie behandelt den feingemahlenen Rhodochrosit solange mit 80—90proz. Phosphorsäure, bis eine cremeartige Suspension entstanden ist, die dann bei höchstens 100° getrocknet wird; das erzielte $MnH_4(PO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ soll mit anderen Düngern gemischt werden; nach Mac Intire (USA. P. 2095993/1935) sind dafür Super- oder Doppelsuperphosphat besonders geeignet; auch $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ kann leicht hergestellt werden. Northen (USA. P. 2103953/1936) erzielt ein Dünger- und Stimulationsmittel aus kolloidem Rohphosphat und Kolloidverbindungen des Ca (= $CaCO_3$), Mg (= MgO, $MgCO_3$ oder $MgSO_4$), Cu (= $CuSO_4$), Zn, Mn, J, B durch inniges Mischen. Ein späteres USA. P. 2129334/1937 von Northen ist ähnlich; es geht von dem feinen, kolloiden Phosphat aus, das bei der Aufbereitung von Florida/Tennessee-Rohphosphaten abfällt, und mischt dieses zunächst mit geringen Mengen von Verbindungen des Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, J und B, um dann 1 Teil dieses Gemenges seinerseits mit 3 Teilen Humus, Torf od. dgl. durchzuarbeiten.

Torn und die Three Towns Storage Ltd. (Brit. P. 489567/1938) erhitzen ein feinpulvriges Gemisch aus Rohphosphat und Kalkstein in Drehtrommeln auf 50—70° und fügen dann 2—8 Proz. feingemahlenen S hinzu. Sellei (Franz. P. 830965/1937) beeinflußt das Pflanzenwachstum (Samen, Knollen, Keimlinge, Stecklinge usw.) durch eine Lösung günstig, die mindestens einen fluoreszierenden Farbstoff (Fluoreszein od. dgl.) und mindestens ein Metallsalz, z. B. $FeSO_4$ und/oder $CuSO_4$ enthält, und die durch Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ alkalisch gemacht ist; man kann Farbstoff und Metallsalze auch mit festen Trägerstoffen (besonders Torf) innig mischen. Heyl (Brit. P. 492596/1937) beschleunigt das Pflanzenwachstum durch innige Mischungen von Doppelphosphaten des Ammoniums mit Na, Mn, Zn, Cu, Fe, K, Li, Mg und Verbindungen von B, J, Co, Si, F, Ni, Se und S sowie Trägerstoffen (Kieselgur, $CaCO_3$, steriles Ledermehl, Papiermehl, Humuserde, Stallmist, pflanzliche Stoffe, Guano usw.). Das Emulgieren mittels Wasser und Wachsarten wie Paraffin, Karnauba, Keresin oder Ozokerit ist möglich. Das Präparat wird auf den Boden aufgestreut oder die Pflanzenwurzeln, -knollen oder -samen werden in Dünnschichten damit überzogen. Im Franz. P. 824301/1937 (mit der Lonsdale Finance Co. Ltd.) empfiehlt Heyl die Kombination von Ammonphosphaten mit Na, Mg, K, S, Fe, J, B, Li, Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Al, Se und F; die Mittel sollen auf die zu züchtenden Pflanzen abgestimmt sein und außer mit gebräuchlichen Düngemitteln, Wuchsstoffen, Bakterien, Enzymen, Fermenten od. dgl. mit bakteriell angreifbaren Träger- (Haft-) Stoffen vermischt werden. Sie werden mit Kieselgur usw. als Pulver oder in wässeriger Emulsion angewandt.

Reinau (Franz. P. 829895/1937) hat den Vorschlag gemacht, auf gleiche Luft-, Feuchtigkeits- und Erdgehalte (z. B. 25 Proz.:25 Proz.:50 Proz.) eingestellte Bodenproben nach Zusatz von Humus oder Zucker und verschiedenster Düngerstoffe (z. B. 30 oder 60 mg N, K_2O, P_2O_5, J, B, Zn, Cu, Mn, Mo usw.) thermisch zu untersuchen. Die von den Bodenbakterien entwickelte Wärme wird 3—5 Tage hindurch gemessen; es wird auf diese Weise eine Temperaturkurve gewonnen, aus der dann Menge und Art der Dünge- bzw. Stimulationsmittel abgeleitet werden können. Radice (Ital. P. 362429/1938) mischt trocknes Blut- oder Fleischmehl, gemahlene Insektenpuppen, Malz, Gelatinebrühe, Kaseinkalzium, Agar-Agar, Knochenmehl, anorganische Düngesalze (Phosphate, KCl usw.) und Kulturen nitrifizierender, humifizierender oder N-bindender Bakterien innig miteinander und bestrahlt dann die gesamte Masse mit Radiummineralien. Fischer (USA. P. 2168332/1935) überzieht größere Samen vor der Aussaat mit kolloiden Stoffen, wie Gelatine, Agar-Agar, Leim od. dgl. Nach dem Trocknen werden weitere Schichten aus Pflanzennährstoffen, Insektiziden, Chemikalien, Bakterienkulturen usw. aufgebracht. Die Samen können auch in ein entsprechendes Bett aus Kolloidstoffen und Zusätzen eingelegt werden. Das Russ. P. 55194/1937 (Nautschny institut po udobrenijam i insektofungissidam und Berlin) erzielt Bormagnesiumphosphatdünger aus Mutterlaugen der Borgewinnung, Kreide und Phosphaten durch Eindampfen.

Auf die sehr zahlreichen Patente über Magnesiumsalzdünger, Magnesiumphosphate, Glühphosphate, Schmelzphosphate usw. ist hier nicht einzugehen, obwohl sie naturgemäß manche Berührungspunkte mit „echten" Spurelementdüngern gemein haben.

Die Manganphosphatherstellung betreffen USA. P. 2031579/1933 (Swann Research Inc., Booth) und Russ. P. 46914/1935 (Melnik), während die USA. P. 2063029/1934, 2133289—290/1936 und das Russ. P. 52906/1936 in erster Linie Eisenphosphate behandeln (Rostschutzverfahren). Für das Kobaltsuperphosphat[150]) (0,2 Proz. Co) ist wich-

[150]) Askew, Rigg, Stanton, New Zealand J. Sci. technol. Ser. A **20**, 82, 106 (1938).

tig, daß es lagerfest ist und keinen P_2O_5-Rückgang erleidet.

Mit dem bisher besprochenen Gebiet ist das der Wuchsstoffe (Auxine, Heteroauxine) insofern verwandt, als es sich auch hier um Substanzen handelt, die, obwohl nicht in der Pflanze gebildet, doch in gewissen Kleinstmengen für deren Gedeihen unerläßlich sind. Über das außerordentlich wichtige Thema liegen so viele gute zusammenfassende Veröffentlichungen[151]) vor, daß hier von einem nochmaligen näheren Eingehen Abstand genommen werden kann.

Von der I. G. rühren u. a. und allein aus den letzten Jahren nachstehende Patente her:

1. DRP. 577258/1931, Herstellung von das Zellwachstum regelnden Hormonen durch Extraktion von Nährsubstraten der Bakterienzüchtung.

2. DRP. 586246/1931, 600399/1932, 600400/1933, Extraktion pflanzlicher Wuchshormone aus Harn, Gärungsschlempen usw.

3. DRP. 661929/1932, Anreichern von die Zellvermehrung bewirkenden Wuchsstoffen (Biotin) in vorgereinigten Auszügen von Hefe, Samen, Keimlingen, Eigelb usw.

4. DRP. 661177/1934, Franz. P. 824837/1937, Wachstum begünstigende Mittel.

5. Brit. P. 484781/1936, Franz. P. 824878/1937, Biotin gemischt mit oder adsorbiert an Saatgutbeizen, Dünge- oder Stimulationsmittel usw.

6. DRP. 668771/1933, Pasten, Salben oder Überzüge für Pflanzenteile, Stecklingsschnittflächen usw. aus hormonartigen Stoffen, Wollfett, Wachs, Letex, Gelatine, Agar-Agar, SiO_2-Gel und Zucker od. dgl.

7. Franz. P. 845388/1938, α- oder β-Naphthalin- oder β-Indol-Essig (Propion-, Butter-) Säure, deren Salze/Ester, N-Pyrimidyl-5'-Alkylthiazoliumsalze (Aneurin), Isoalloxazine (Laktoflavin) oder Biotin in geringen Mengen mit hochmolekularen, sauerstoffhaltigen Vinylverbindungen, Äthylenoxydpolymerisaten usw. mischen und zum Gebrauch so mit Wasser verdünnen, daß eine tropfbare Flüssigkeit entsteht.

8. Ital. P. 353667/1937, wässerige Lösung von Biotin 1: 125 Millionen, allein oder mit Vitamin B_1 oder mit organischen, anorganischen Düngern, Torfmull und Kalk.

Neben diesen Patenten sind weitere zu nennen von Manske (USA. P. 2079416/1936: Indolyl-3-Essigsäure), Rosenzweig (Österr. P. 148359/1933), Boyce Thompson Institute for Plant Research Inc. und Mitarbeiter (USA. P. 2129598/1936, 2129599—600/1937, 2169549—550/1937: Indol-Essig- oder -Butter-, -Propin-, -Valeriansäure, α- und β-Naphthalinessigsäure, Phenylessigsäure, Fluorenessigsäure, Anthrazenessigsäure z. B. in Mengen von 0,5—10 mg/100 ccm Wasser), Colla-Herlitzka (Franz. P. 832728/1938: Derivate des Phenols, Indols, Naphthalins, Anthrazens, z. B. 3-Indolessigsäure, Biossubstanzen, C_2H_4, C_2H_2, CO mit Aminosäuren, hydrolisierten Proteiden, zweiwertigen Metallen oder antiseptischen Stoffen), Grace (Canad. P. 378859/1937, 383345/1937: Staub mit 0,1—10 Proz. Hormone oder Indolessig-, -butter-, -propionsäure, Phenylessigsäure, α-Naphthylessigsäure od. dgl.; 200—500 Teile Staub/1000000 Teile Saatgut) sowie von der Dow Chemical Co. (Brit. P. 506910/1937, Holl. P. 46945/1937: Präparate mit Auxinen, Heteroauxinen mit Paraffin, Wachs, Bentonit usw.). Seibold (Ital. P. 363865/1938) beschleunigt das Ankeimen von Samen durch kurzes Einbringen der vorgeweichten Samen in Nährlösungen $N:K_2O:P_2O_5$ = etwa 12:8:7, verdünnt mit Wasser 1:20000, denen zwecks Vermeidung von Schimmelbildung etwas $KMnO_4$ hinzugesetzt wird[152]).

E. Zusammenfassung.

Es ist in den drei, jetzt abgeschlossen vorliegenden Berichten überhaupt erstmalig versucht worden, einen ungefähren Überblick über das außerordentlich ausgedehnte Gebiet vom Standpunkt der Praxis zu geben. Vieles ist hier noch durchaus im Fluß, was bei den Schwierigkeiten der experimentellen Prüfung und der analytischen Erfassung durchaus nicht überraschen kann, und erst manches hat seinen Niederschlag im Patentschrifttum gefunden. Es mag im Augenblick durchaus dahingestellt bleiben, ob man jemals zu zusätzlichen Düngemitteln kommen wird, die nur Spurelemente enthalten, oder ob man sich mit gelegentlichen „Korrekturen" (z. B. Borsuperphosphat) begnügen dürfte und im übrigen dasjenige mobilisiert, was ohnehin im Boden oder in Phosphaten bzw. in Phosphorsäure oder in Kalken oder in Chilesalpeter oder in Kalisalzen oder in Schwefelsäure bzw. Sulfaten enthalten ist, wenn man von den wirtschaftseigenen Stalldüngern, den Humusdüngern usw. einmal ganz absieht. Immer deutlicher zeichnet sich die Erkenntnis ab, daß auf die Wirksamkeit der einzelnen Spurelemente auch die Art ihrer Bindung und ihre Verteilung von gewissem bzw. oft von wesentlichem Einfluß sein kann, wobei der Kolloidform und dem Vorhandensein von Bodenkolloiden augenscheinlich besondere Bedeutung zukommt. Immer deutlicher werden aber auch die ebenso wichtigen wie theoretisch interessanten Parallelen sichtbar, die offensichtlich zwischen Spurelementen und Heteroauxinen einerseits und wirksamen Pflanzenschädlingsmitteln anderseits an vielen Stellen bestehen.

---

[151]) Jensen, Die Wuchsstofftheorie und ihre Bedeutung für die Analyse des Wachstums und der Wachstumsbewegungen der Pflanzen (Jena 1935), 166 Seiten; Schlenker, Die Wuchsstoffe der Pflanzen (München 1937), 106 Seiten; Otte, Die Wuchsstoffe im Leben der höheren Pflanze (Braunschweig 1937), 145 Seiten; Tschernomas, Der Einfluß von Hormonen tierischen Ursprungs auf das Wachstum, die Entwicklung und den Ertrag an Sommerweizen (Moskau 1937), 16 Seiten; Amlong, Naundorf, Die Wuchshormone in der gärtnerischen Praxis (Berlin 1938), 157 Seiten; Melhus-Kent, Elements of plant pathology (London 1939), 493 Seiten. Ferner auswahlsweise: Referate in Chem. Zbl. **1935** I, 43, 1563; II 2968; **1936** II, 311, 2397, 3129, 3811; **1937** II, 2539, 2854, 3366, 3937, 4202; **1938** I, 91, 345, 1142, 1804, 1999, 2380, 2738; **1939** I 156, 1385, 1633, 2009, 4380; **1940** I 118, 577, 1364/65.

[152]) Über die sog. Jarovisation vgl. weiter Bull. Acad. Sci. USSR., Sér. biol. **1938**, 523; C. R. Acad. Sci., USSR. [N. S.] **18**, 199 (1938).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Mai 1940

Die Kolloid-Gesellschaft verleiht den Laura R. Leonard-Preis des Jahres 1940

Dr.-Ing. e. h. Theodor Steinkopff

in Dresden

für seine in der Geschichte der Kolloidchemie einmaligen Verdienste um die Entwicklung des kolloidchemischen Schrifttums.

Leipzig, 26. Mai 1940. | *Vorsitzender: Wo. Ostwald.*

Der Name Theodor Steinkopff ist mit der Geschichte des kolloidchemischen Schrifttums unlösbar verknüpft. Im Jahre 1906, zu einer Zeit, als die Vorstellung von der Kolloidwissenschaft als einem großen Gebiete der reinen und angewandten physikalischen Chemie erst in den Köpfen ganz weniger Menschen Gestalt annahm, gründete der Verlag Steinkopff und Springer die „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide". Aus dieser Zeitschrift heraus haben sich die heutige Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte entwickelt. Zu einer Zeit, in der die Kolloidchemie viel mehr Ablehnung als Zustimmung bei den Fachgenossen fand, hatte seit 1. 1. 1908 der Verlag Theodor Steinkopff Mut und Voraussicht genug, um systematisch und konsequent Werke über alle möglichen Gebiete der Kolloidwissenschaft zu übernehmen und herauszubringen. Viele Jahre hindurch war der Verlag Theodor Steinkopff praktisch allein „der" Verlag für das Schrifttum der Kolloidwissenschaft. Die außerordentliche Entwicklung unserer Wissenschaft hat die Richtigkeit und die Voraussicht des verlegerischen Einsatzes Theodor Steinkopffs schon vor einem Drittel Jahrhundert reichlich bestätigt. Die zahlreichen Kolloidforscher, deren Schriften der Verlag Theodor Steinkopff in diesen 33 Jahren herausgebracht hat, wissen um die besondere Förderung, welche die Kolloidwissenschaft durch die verständnisvolle, oft über das Geschäftliche hinausgehende Mitarbeit des Verlages Theodor Steinkopffs erfahren hat.

Die Kolloid-Gesellschaft hat Dr. Theodor Steinkopff noch besonders zu danken für seine unermüdliche Arbeit als Schatzmeister, deren Resultat eine seit 18 Jahren völlig stabile Finanzlage der Gesellschaft ist.

Die Kolloid-Gesellschaft, die Schriftleitung von Kolloid-Zeitschrift und Kolloid-Beiheften und die zahlreichen wissenschaftlichen Mitarbeiter und Autoren des Verlages wünschen Dr. Theodor Steinkopff auf das herzlichste noch viele weitere Jahre Gesundheit und Kraft, nicht nur zu seinem eigenen Wohle, sondern auch zum Wohle des kolloidchemischen Schrifttums. *Wo. O.*

Am 8. Mai verschied im 69. Lebensjahre

Dr. Dr.-Ing. h. c. Henry Siedentopf

emer. a. o. Professor an der Universität Jena
wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Zeiss
Mitbegründer und stellvertretender Vorsitzender der Kolloid-Gesellschaft
Inhaber des Leonard-Preises der Kolloid-Gesellschaft vom Jahre 1925

Der Name Siedentopf ist für alle Zeiten verknüpft mit dem Begriff der Ultramikroskopie, die durch die klassische Arbeit von H. Siedentopf und R. Zsigmondy „Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen" im Jahre 1903 begründet wurde. Die Kolloid-Gesellschaft wird dieses originalen Forschers und warmen Freundes ihrer Bestrebungen immer gedenken.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der März-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Takei, Privatdozent Dr. M., Univ. Tokio, z. Zt. Leipzig C 1, Floßplatz 31, Deutsch-Japan. Heim.

Tagesnachrichten

Ankara (Türkei). Prof. Dr. Richter, Mitglied der Kolloid-Gesellschaft seit ihrer Begründung, beging seinen 60. Geburtstag.

Berlin. Dr. F. Steimmig, Leiter der Patentabteilung der Zellwolle-Arbeitsgemeinschaft und des deutschen Zellwollrings, ein wohlbekannter Pionier auf dem Gebiet der Kunstseidetechnik, feierte am 15. Mai seinen 60. Geburtstag.

Bonn. Dr. Paul Pfeiffer, o. Prof. der Chemie an der Universität, vollendete am 22. April sein 65. Lebensjahr.

Frankfurt a. M. Dr. phil. habil. H. Rochelmeyer, Universität Frankfurt a. M., wurde zum Dozenten für Pharmazie (insbesondere Wehrpharmazie) in der Naturwissenschaftlichen Fakultät ernannt.

Dozent Dr. med. Joachim Kühnau wurde zum a. o. Prof. für physiologische Chemie und Physiologie ernannt.

Gießen. Prof. Dr. K. Scharrer, o. Prof. für Agrikulturchemie der Universität Gießen, erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl für Agrikulturchemie der deutschen Technischen Hochschule Brünn.

Göttingen. Dr. phil. habil. K. Schäfer wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie an der Universität ernannt.

Graz. Dr. A. Dadieu, a. o. Prof. für Physikalische und Anorganische Chemie an der Technischen Hochschule, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Universität Graz der Lehrstuhl für Physikalische Chemie übertragen.

Dozent Dr. habil. Alfred Pongratz wurde zum a. o. Professor für Organische Chemie ernannt.

Halle a. d. S. Dr. med. habil. Rudolf Abderhalden erhielt die Dozentur für das Fach Physiologische Chemie und Pathologische Physiologie.

Heidelberg. Unser Mitglied Geh. Kommerzienrat Prof. Dr. Carl Bosch, Vorsitzer des Aufsichtsrates der I. G. Farbenindustrie A.-G., Wehrwirtschaftsführer und Ehrendoktor zahlreicher Fakultäten, ist in der Nacht vom 26. zum 27. April im Alter von 66 Jahren verstorben.

Leipzig. Prof. Wo. Ostwald wurde zum auswärtigen Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Ljubljana (Jugoslawien). Prof. Dr. M. Samec, Universität Ljubljana (Jugoslawien), wurde anläßlich seines Vortrages über Aufbau der Stärke vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 4. Mai die Hofmann-Plakette überreicht.

Sofia. Prof. Dr. E. Zintl, Darmstadt, und Doz. Dr. R. Weidenhagen, Berlin, hielten auf Einladung des Verbandes bulgarischer Chemiker als Vertreter der Deutschen chemischen Gesellschaft in Sofia Vorträge.

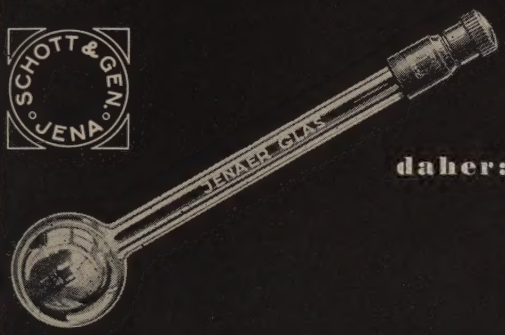
Wien. Dozent Dr. phil. habil. Adolf Müller wurde zum außerplanmäßigen Professor für Chemie ernannt.

Würzburg. Prof. Dr. Bruno Emmert, o. Prof. für Chemie am Chemischen Institut der Universität, vollendete am 15. Mai das 60. Lebensjahr.

Jenaer Glaselektroden

für p_H-Messung und potentiometrische Titration

D. R. P. ang.



Neues hochleitendes Sonderglas
daher: geringer elektrischer Widerstand
bei guter mechanischer Festigkeit und
geringer Alkaliabgabe

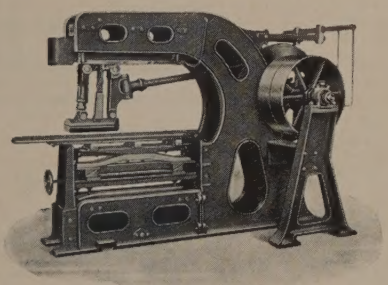
Bitte Druckschrift 5960 anfordern vom

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Klöckner-Gerbereimaschinen

bürgen für Qualität



Wilhelm Höcker
Klöckner-Gerbereimaschinen
Frankfurtmain 4

Ultra-Thermostat

nach Höppler

Temperatur-Konstanz ± 0,005°

für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Die Ultrazentrifuge

Theorie, Konstruktion und Ergebnisse

Von Prof. Dr. **The Svedberg** und Dr. **K. O. Pedersen**

Dir. des Physikal.-Chem. Inst. der Univ. Upsala — Forschungsassist. am Physikal.-Chem. Inst. der Univ. Upsala

Unter Mitarbeit von

J. H. Bauer und **E. G. Pickels,** New York — **G. Boestad,** Stockholm — **E. O. Kraemer** und **J. B. Nichols,** Wilmington, Delaware — **O. Lamm,** Upsala — **A. S. Mc Farlane,** London, und **R. Signer,** Bern

XII, 433 Seiten, mit 154 Abb. und zahlreichen Tabellen (1940) Preis RM 35.—, in Leinen geb. RM 37.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 7) Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Univers. Leipzig

Von der allgemeinen Theorie der Sedimentation bis zu den kleinsten Einzelheiten der Versuchsmethodik ist in diesem Buche alles berücksichtigt, was zur Ultrazentrifugenforschung gehört. Es enthält erstmalig eine genaue, reichlich durch Skizzen ergänzte und alle Hilfsapparate umfassende Beschreibung der Konstruktion der Svedberg'schen Ultrazentrifugen sowie der Lufturbinen-Ultrazentrifuge von Bauer und Pickels (letztere aus der Feder der Erbauer). Eine ausführliche Darstellung der bisher erzielten Ergebnisse und ein vollständiges, nach Jahren geordnetes Literaturverzeichnis machen das Werk auch für Fernerstehende wertvoll. ***Chemische Fabrik***

Einführung in die technische Fließkunde

Von **G. W. Scott Blair,** M. A. (Oxon), Ph. D. (Lond.), A. I. C.

Head of the Chemistry Department, National Institute for Research in Dairying, University of Reading
Part-time Lecturer in Colloids, Sir John Cass Technical Institute, City of London

Deutsche Ausgabe von **H. Kauffmann,** Leipzig

VIII, 132 Seiten, mit 20 Abb. im Text und auf 1 Tafel (1940) Preis RM 8.—, in Leinen geb. RM 9.—

In vorliegendem Buche sind die technischen und experimentellen Erkenntnisse über die technische Fließkunde zusammengefaßt. Der Autor vermittelt in zuverlässiger Übersicht die neue Entwicklung dieses schwierigen, auch phänomenologisch überaus reichhaltigen Gebietes. . . . Das Buch eignet sich nicht nur zur Einführung Studierender und Chemiker in die technische Fließkunde, insbesondere in die technische Viskosimetrie, sondern vermittelt auch dem Fachmann eine zuverlässige Übersicht.
Melliand-Textilberichte

Das Buch ist einfach und verständlich geschrieben, und besondere Anerkennung verdient die klare und gute Übersetzung durch H. Kaufmann. ***Seifensieder-Zeitung***

Der disperse Bau der festen Systeme

Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme

Von Prof. Dr. **D. Balarew**

Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Universität Sofia

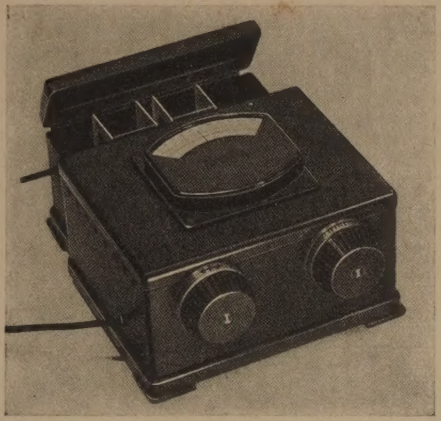
Mit einer Einführung von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig

VI, 240 Seiten, mit 45 Abbildungen. Preis RM 10.—, in Leinen geb. RM 11.50

(Sonderausgabe aus „Kolloid-Beihefte", Band 50)

Das Buch ist nicht nur die erste zusammenfassende Behandlung dieses Gebietes. Es wird auf lange Zeit hinaus auch die beste und gründlichste bleiben, auf welche jeder zurückgreifen muß, der sich mit den Problemen der Neuentstehung von Phasen beschäftigen will.
Zeitschrift für physikalische Chemie

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG



Hellige Photozellen-Kolorimeter
zur quantitativen chemischen Analyse, Dauerregistrierung, Durchflußmessungen (s. Abb.)

Hellige Geissler-Polarograph
zur qualitativen und quantitativen Analyse

Hellige Elektrophorese-Apparat
n. Tiselius, zur Charakterisierung u. Trennung von hochmolekularen Stoffen und anderen wichtigen kolloidalen Substanzen

Potentiometer · Komparatoren
Polarimeter usw. Verlangen Sie Liste 10 ko.

F. Hellige & Co., Freiburg i. Br.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Einbanddecken

für den **Band 88/89** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.— durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

PHOTOZELLEN
ORIGINAL-PRESSLER
für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*
Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.
SPEZIALTYPEN FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.
INFRAM G.m.b.H. LEIPZIG C 1

Registrier- und Diagrammpapiere
in Rollen-, Streifen- und Scheibenform
EMIL HOLTZMANN · SPEYER/RHEIN

Reagenzien
Feinchemikalien und
wissenschaftliche Präparate
liefert seit 75 Jahren in größter Reinheit
Dr. Theodor Schuchardt G.m.b.H., Chemische Fabrik, Görlitz
Telegramm-Adresse: Schuchardt Görlitz

Bitte beziehen Sie sich bei Bestellungen und Anfragen auf die „Kolloid-Zeitschrift"

Was erzielt der Gerber durch p_H-Kontrolle?

F. & M. LAUTENSCHLÄGER PH MÜNCHEN

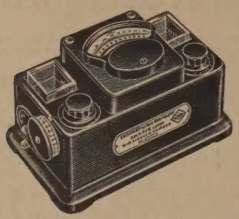
Im Äscher: Schonung der Häute
Beim Beizen: Größte Wirkung der Fermente (Ersparnis an Beize)
Beim Gerben: Geeigneten Quellungsgrad der Haut; richtige Diffusionsgeschwindigkeit; gute Bindung der Gerbstoffe; vollkommene Ausnützung der Gerbbäder
Bei der Chromgerbung: Vermeidung von Unter- und Übergerbung

Apparate von RM 30.— an, von jedermann sofort bedienbar, liefert die

Spezialfirma für p_H-Apparate

F. & M. Lautenschläger, München 15, Lindwurmstraße 29—31

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: **Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.**

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14—18
Fernruf: 85 08 88

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

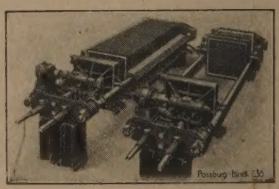
Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Elektrisch betätigte Großleistungs-Filterpressen